

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Crescimento de materiais com alto descasamento de rede: epitaxia convencional (CdTe) e epitaxia de van der Waals (Bi₂Te₃ e MnBi₂Te₄)

Wesley Fiorio Inoch
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

WESLEY FIORIO INOCH

Crescimento de materiais com alto descasamento de rede: epitaxia convencional (CdTe) e epitaxia de van der Waals (Bi₂Te₃ e MnBi₂Te₄)

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Leonarde do N. Rodrigues

Coorientador: Gilberto R. da S. Junior

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

I58c
2025 Inoch, Wesley Fiorio, 1996-
Crescimento de materiais com alto descasamento de rede:
convencional (CdTe) e epitaxia de van der Waals (Bi₂Te₃ e
MnBi₂Te₄) / Wesley Fiorio Inoch. – Viçosa, MG, 2025.
1 tese eletrônica (159 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Leonarde do Nascimento Rodrigues.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Física, 2025.

Referências bibliográficas: f. 132-156.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2026.057>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Semicondutores. 2. Crescimento dos cristais. 3. Epitaxia.
I. Rodrigues, Leonarde do Nascimento, 1984-. II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 537.622

WESLEY FIORIO INOCH

Crescimento de materiais com alto descasamento de rede: epitaxia convencional (CdTe) e epitaxia de van der Waals (Bi₂ Te₃ e MnBi₂ Te₄)

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 9 de outubro de 2025.

Assentimento:

Wesley Fiorio Inoch
Autor

Leonarde do Nascimento Rodrigues
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 03/03/2026 às 16:40:06 e pelo orientador em 04/03/2026 às 15:00:17. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **KLNX.B9IP.WUVC** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico à minha família e noiva Isabella com todo amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão a família, amigos, namorada, orientador, coorientadores e todos que direta ou indiretamente me ajudaram em alguma parte dessa jornada. Agradeço, ao departamento de Física da UFV, professores e funcionários.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

No futuro distante, o agora será visto como a lembrança de um passado recente.

RESUMO

INOCH, Wesley Fiorio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2025. **Crescimento de materiais com alto descasamento de rede: epitaxia convencional (CdTe) e epitaxia de van der Waals (Bi₂Te₃ e MnBi₂Te₄).** Orientador: Leonarde do Nascimento Rodrigues. Coorientador: Gilberto Rodrigues da Silva Junior.

A epitaxia por feixe molecular (MBE) é conhecida por ser o estado da arte (regra de ouro) do crescimento epitaxial. A presente tese explora o crescimento epitaxial com alto descasamento de rede de camadas de CdTe (epitaxia convencional) e camadas de isolantes topológicos do composto BiTe e isolantes topológicos magnéticos do composto MnBi₂Te₄ (epitaxia de van der Waals). O CdTe é um composto binário essencial para sistemas semicondutores II-VI, uma vez que o controle preciso de seu crescimento fornece um roteiro geral para compostos de telureto, que variam de camadas opticamente ativas a semicondutores magnéticos diluídos e isolantes topológicos. Bi₂Te₃ e MnBi₂Te₄ integram uma classe de materiais quânticos topológicos e proporcionam uma oportunidade de investigar estados quânticos topológicos específicos e projetar novos dispositivos spintrônicos. Neste trabalho, foca-se em duas frentes de pesquisa: (i) crescimento de camadas epitaxiais de CdTe (epitaxia convencional), cuja finalidade foi a integração por meio da tecnologia de membranas semicondutoras, combinando-se com heteroestruturas dos grupos III-V e II-VI e substratos comerciais como o SOI (silicon-on-insulator); (ii) consolidar o crescimento de camadas epitaxiais (epitaxia de van der Waals) do isolante topológico Bi₂Te₃ e do isolante topológico magnético MnBiTe. Propriedades estruturais foram sondadas mediante a difração de raios-X de alta resolução, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman, as quais mostram que os materiais desenvolvidos aqui possuem alta qualidade cristalina. Propriedades eletrônicas, de transporte e magnéticas foram estudadas por meio de medidas de microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura, magnetotransporte e magnetização a fim de garantir as propriedades de isolante topológico e isolante topológico magnético.

Palavras-chave: CdTe; MnBi₂Te₄; Bi₂Te₃; epitaxia convencional; epitaxia de van der waals; membranas flexíveis; isolantes topológicos; heteroestruturas

ABSTRACT

INOCH, Wesley Fiorio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2025. **Growth of materials with high lattice mismatch: conventional epitaxy (CdTe) and van der Waals epitaxy (Bi₂Te₃ and MnBi₂Te₄).** Adviser: Leonarde do Nascimento Rodrigues. Co-adviser: Gilberto Rodrigues da Silva Junior.

Molecular beam epitaxy (MBE) is known as the state-of-the-art (gold standard) of epitaxial growth. The present thesis explores the epitaxial growth with high lattice mismatch of CdTe layers (conventional epitaxy) and layers of topological insulators of the Bi₂Te₃ compound as well as magnetic topological insulators of the MnBi₂Te₄ compound (van der Waals epitaxy). CdTe is a binary compound essential for II–VI semiconductor systems, since precise control of its growth provides a general roadmap for telluride compounds, ranging from optically active layers to diluted magnetic semiconductors and topological insulators. BiTe and MnBi₂Te₄ belong to a class of quantum topological materials and offer an opportunity to investigate specific topological quantum states and design new spintronic devices. In this work, two research fronts are addressed: (i) growth of epitaxial CdTe layers (conventional epitaxy), aimed at integration through semiconductor membrane technology, combined with III–V and II–VI heterostructures and commercial substrates such as SOI (silicon-on-insulator); (ii) consolidation of the growth of epitaxial layers (van der Waals epitaxy) of the topological insulator Bi₂Te₃ and the magnetic topological insulator MnBi₂Te₄. Structural properties were probed by high-resolution X-ray diffraction, atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and Raman spectroscopy, which demonstrate that the materials developed here possess high crystalline quality. Electronic, transport, and magnetic properties were investigated by scanning tunneling microscopy and spectroscopy, magnetotransport, and magnetization measurements in order to ensure the characteristics of topological and magnetic topological insulators.

Keywords: CdTe; MnBi₂Te₄; Bi₂Te₃; conventional epitaxy; van der Waals epitaxy; flexible membranes; topological insulators; heterostructures

Lista de figuras

Figura 1.1 – Comparação entre a epitaxia convencional e a epitaxia de van der Waals 29

Figura 1.2 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a interface GaAs/InGaAs/GaAs e (b) Mapa do espaço recíproco usando a difração de raios-X de alta resolução (epitaxia convencional de baixo descasamento de rede). Fonte: Autoria própria. (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a interface CdTe/Si. Fonte: [1]. (d)-(e) Mapa do espaço recíproco usando a difração de raios-X de alta resolução (epitaxia convencional de alto descasamento de rede). Fonte: autoria própria. (f) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a interface entre o Bi_2Te_3 e o GaAs, com os átomos de passivação indicados por setas pretas. Fonte: adaptado de [2]. A discrepância entre a largura em q_{\parallel} no mapa do espaço recíproco em torno da reflexão GaAs(002) e $\text{Bi}_2\text{Te}_3(006)$ em (g) e (h) mostram a diferença entre um crescimento epitaxial convencional e de van der Waals (presença de defeitos no plano).
Fonte: autoria própria. 30

Figura 2.1 – (a) Ilustração da epitaxia de área seletiva. (b) Imagem de microscopia eletrônica do substrato de grafeno/Ge em forma de tira padronizada. (c) Crescimento de CdTe sobre o Ge com uma pequena quantidade de nucleação de CdTe no grafeno (círculos brancos). (d) Imagem de microscopia de força atômica do CdTe crescido e (e) ilustração do modelo de crescimento proposto. **Fonte:** Adaptado de [3]. (f) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da interface Si/CdMnTe e da (g) heteroestrutura CdMnTe/CdTe/CdMnTe com a camada de CdTe sendo indicada por setas amarelas. (h) e (i) mostram o mapa de intensidade da microluminescência a baixa temperatura (10 K) e o grau correspondente de polarização do spin, respectivamente, da heteroestrutura em (g). **Fonte:** Adaptado de [4]. (j) Ilustração da heteroestrutura de pontos quânticos de CdTe/ZnTe e a difusão via recozimento. (k) Espectros de fotoluminescência de baixa temperatura (20 K) dos pontos quânticos diferentes tempos de recozimento. **Fonte:** [5]. 33

Figura 2.2 – (a) Exemplo representativo de propriedades de uma nanomembranas de 2 nm de Si com grande flexibilidade mecânica e taxas de liberação de energia do substrato de suporte. **Fonte:** [6]. (b) Processo de fabricação da heteroestrutura de CdTe/MgCdTe usando uma camada de sacrifício de MgTe e a (c) difração de raios - X antes e depois do processo de fabricação usando a tecnologia de lift-off epitaxial - ELO (do inglês, *Epitaxial lift-off* - ELO). **Fonte:** [7]. (d) heteroestrutura de telureto de mercúrio e cádmio de alta mobilidade que origina o sistema curvo mostrado em (e) e (f). **Fonte:** [8]. Curvas de corrente-tensão (I-V) do fotodetector baseado na heterojunção CdTe/MoS₂ sob condições de (g) sem iluminação e (h) com iluminação variando a potência do laser. (i) Ilustração da heterojunção CdTe/MoS₂ sob deformação elástica a (j) Curvas da fotorresposta dinâmica sob tensões elástica de -2,13% a 2,13%. **Fonte:** [9]. 36

Figura 2.3 – (a) Ilustração da estrutura do Bi_2Te_3 . (b) Imagem de microscopia de tunelamento por varredura de um filme de Bi_2Te_3 com 80 nm de espessura crescido por MBE sobre Si(111). (c) Dispersão de banda tipo cone de Dirac próximo ao ponto Γ na zona de Brillouin do isolante topológico intrínseco mostrando a dispersão do estado da superfície topológica perto do nível de Fermi. A energia de Fermi (linha tracejada azul), os estados de superfície, banda de valência (linha tracejada rosa) e banda de condução ((linha tracejada verde)) dos estados são indicados por E_F , SS (do inglês, <i>surface states</i>), VB (do inglês, <i>valence band</i>) e CB (do inglês, <i>conduction band</i>), respectivamente. (d) Curvas de distribuição de momento dos espectros ARPES. As linhas vermelhas são guias para o olho para localizar os estados de superfície. Fonte: adaptado de [10].	38
Figura 2.4 – Ilustração de uma discordância helicoidal. Fonte: autoria própria.	39
Figura 2.5 – Ilustração de como uma discordância helicoidal gera uma frente de crescimento direcional. Quando cada novo lado do cristal é preenchido, um novo degrau é automaticamente gerado. A representação mostrada em (a), (b) e (c) tem ordem cronológica.	40
Figura 2.6 – (a) Orientações cristalográficas das saliências que formam a espiral. Fonte: Adaptado de [11]. (b) Esquema do crescimento espiral do Bi_2Te_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.	41
Figura 2.7 – (a) Estrutura do isolante topológico magnético MnBi_2Te_4 , cuja camada sétupla é indicada por um retângulo tracejado e separadas por uma reta tracejada. (b) Constantes de troca J^{\parallel} e J^{\perp} calculadas para as interações dos pares intracamadas (círculos vermelhos) e intercamadas (quadrados azuis claros) em função da distância Mn–Mn, respectivamente. (c) Representação da vista superior das interações magnéticas intracamada e intercamada e (d) visualização geral da estrutura anti-ferromagnética do MnBi_2Te_4 . As retas tracejadas indicam a interação de van der Waals que agrupam as SLs. Fonte: adaptado de [12].	44

Figura 2.8 – (a) Dispersão de banda tipo cone de Dirac próximo ao ponto Γ na zona de Brillouin do isolante topológico magnético MnBi_2Te_4 e (b) as curvas de distribuição de energia do resultado em (a). Fonte: adaptado de [12]. (c) Resistência Hall R_{yx} em função do campo magnético e aplicação de diferentes valores de tensão (passos de 10 V) para uma estrutura de <i>flakes</i> com 5 SLs de MnBi_2Te_4 . Todas as medidas adquiridas a $T = 1,6$ K. As marcas coloridas no eixo horizontal indicam a localização de transições magnéticas. Fonte: adaptado de [13].	45
Figura 3.1 – Ilustração das partes fundamentais de um sistema MBE. Fonte: autoria própria.	46
Figura 3.2 – Dinâmica de crescimento ilustrando os processos que ocorrem na superfície durante o crescimento via MBE. Fonte: Adaptado de [14]. . . .	47
Figura 3.3 – Principais modos de crescimento epitaxial: (a) Frank-Van der Merwe (crescimento camada por camada); (b) Stranski-Krastanov (crescimento misto); (c) Volmer-Weber (crescimento por ilhas tridimensionais). Fonte: Adaptado de [14].	48
Figura 3.4 – Ilustração de um plano definido pelos índices de Miller em uma célula unitária com simetria cúbica.	50
Figura 3.5 – Relação entre os planos da rede direta e a rede recíproca. A família de planos $\{hkl\}$, com distância interplanar d_{hkl} , é representada pelo vetor \mathbf{G}_{hkl} na rede recíproca. Este vetor é perpendicular aos planos e seu módulo é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar. Adaptado de [15].	51
Figura 3.6 – Ilustração do espalhamento de raios-X por planos cristalinos paralelos $\{hkl\}$, separados por uma distância d_{hkl} . A diferença de caminho óptico (destacada em verde) entre os raios incidentes e refletidos por planos subsequentes é dada por $2d_{hkl} \sin \theta$. A condição para interferência construtiva (Lei de Bragg) é $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$	52
Figura 3.7 – Ilustração do corte do espaço recíproco para um filme relaxado de $\text{CdTe}(001)$ crescido sobre $\text{GaAs}(001)$. As setas ilustram como varreduras combinadas dos ângulos ω e 2θ permitindo sondar diferentes regiões do mapa.	53

Figura 3.8 – Ilustração dos modos de varredura comuns usando a difração de alta resolução. (a) Curva de Rocking (ω -varredura), (b) varredura simétrica (2θ - ω), (c) varredura assimétrica e (d) mapa do espaço recíproco de uma reflexão assimétrica.	54
Figura 3.9 – Diagrama de princípio de operação do microscópio de força atômica (AFM). Uma ponta afiada na extremidade de uma <i>cantilever</i> mapeia a superfície da estrutura. As interações entre a ponta e a superfície (forças atômicas) causam a deflexão do <i>cantilever</i> , que é monitorada por um sistema de detecção a laser. Um sistema de <i>feedback</i> ajusta a altura da ponta para manter a interação constante, gerando um mapa topográfico tridimensional.	55
Figura 3.10 – O funcionamento do STM pode ser modelado de forma simplificada como um poço de potencial quadrado, em que a ponta do STM (região 1) permite que elétrons tunelarem até a amostra (região 3), passando por uma barreira de potencial na região 2. Nessa região, a energia potencial V_0 é maior que a energia dos elétrons E , criando uma barreira que os elétrons conseguem atravessar por efeito túnel, permitindo assim a operação do microscópio. Adaptado de [16].	57
Figura 3.11 – Diagrama esquemático do princípio do STS.	60
Figura 3.12 – Estrutura eletrônica e correspondentes sinais I - V e dI/dV para condutores, semicondutores e isolantes. A região com $V > 0$ corresponde à banda de condução, enquanto para $V < 0$ corresponde à banda de valência. O zero delimita a energia de Fermi E_F	60
Figura 3.13 – Curva dI/dV mostrando a LDOS de um material não dopado (a), dopado tipo p (b) e dopado tipo n (c), em que é ilustrado o deslocamento de E_F correspondente a $V = 0$	61
Figura 3.14 – Ilustração do efeito Hall clássico. Uma corrente elétrica I_x atravessa um material condutor sob a ação de um campo magnético perpendicular \vec{B}_z . A deflexão dos portadores de carga devido à força de Lorentz provoca o acúmulo de cargas nas bordas da amostra e o surgimento de uma tensão transversal, conhecida como tensão de Hall (V_H), cujo sinal fornece informação sobre o tipo de portador majoritário.	63

Figura 3.15–Ilustração simplificado do sistema de medição PPMS. São destacados os principais componentes: a sonda de inserção, o criostato principal, o eletroímã supercondutor e os controladores de temperatura e campo. Este equipamento é utilizado para medidas de transporte elétrico (como efeito Hall e magnetorresistência) em condições de baixa temperatura e alto campo magnético.	65
Figura 3.16–Diagrama de níveis de energia ilustrando os processos de espalhamento de luz: Rayleigh (elástico), Stokes e anti-Stokes. Na parte superior, espectro Raman típico mostrando a intensidade em função do deslocamento Raman (Raman <i>shift</i>) (cm^{-1}), com os picos correspondentes aos processos indicados logo abaixo.	67
Figura 3.17–Ilustração do sistema de medidas de Raman polarizado. A geometria experimental de retroespalhamento, os eixos de referência para cristais (001) com estrutura cubica, e as direções de polarização da luz ($\mathbf{e}_i =$ incidente, $\mathbf{e}_s =$ coletada).	69
Figura 4.3 – Ilustração do processo de fabricação da membrana semicondutora com o crescimento inicial do CdTe sobre o SOI. Após a corrosão unando o HF, a amostra é mergulhada em água deionizada. Após flutuar, a transferência é realizada para um novo substrato.	73
Figura 4.6 – Caracterização estrutural de filmes de CdTe de 50 nm sobre a heteroestrutura III-V. (a-b) Difração de raios-X de alta resolução para (a) CdTe(001) e (b) CdTe(111) não processados, crescidos sobre heteroestrutura III-V. (c-d) Imagens de STEM mostrando a interface entre (c) CdTe(001) e (d) CdTe(111) processados (membrana relaxada de CdTe:GaAs/InGaAs/GaAs) crescidos sobre heteroestrutura III-V. Os planos (001) e (111) são indicados nas imagens. O CdTe(001) alinha-se com o mesmo eixo zonal da heteroestrutura III-V (GaAs/InGaAs/GaAs), enquanto a direção $[11\bar{2}]$ do CdTe(111) está alinhada com a direção $[110]$ da heteroestrutura III-V. As distâncias interplanares correspondentes aos planos (002) e (111) estão destacadas em (c) e (d), respectivamente.	78
Figura 4.7 – Ilustração do processo de fabricação da membrana de CdTe(111)/Si(111)	79

Figura 4.8 – Caracterização via difração de raios X de CdTe/Si, antes e depois de transferir para o vidro e para o Si(001)	83
Figura 4.9 – STS e STM feito em CdTe/SI transferido para um novo substrato.	86
Figura 5.1 – Efeito da temperatura do substrato na estrutura de Bi ₂ Te ₃ . (a-f) Imagens de AFM mostrando a morfologia do filme para diferentes temperaturas do substrato. (g) Taxas de crescimento para a faixa de temperatura do substrato utilizada. Os círculos pretos foram medidos usando um perfilômetro óptico, enquanto os círculos azuis representam medições usando XRR. O tempo de crescimento em todas estas amostras medidas foi de 2 h. A rugosidade mostrada em (h) deste conjunto de amostras foi determinada a partir de imagens de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. (i) Espectros Raman representativos de cada região: rico em Te (menor que 330 °C), região de estabilidade (330-400 °C) e rico em Bi (maior que 400 °C). Fonte: autoria própria.	90
Figura 5.2 – Difração de raios-X e mapeamento do espaço recíproco dos filmes crescidos com com diferentes temperatura de substrato. (a-d) Difração de raios-X de alta resolução (HRDRX) e (e-h) mapas de espaço recíproco (RSM), para amostras com temperatura de substrato na região de estabilidade. Os resultados de HRDRX e RSM para amostras com temperatura de substrato são: (a) e (e) 330 °C, (b) e (f) 350 °C, (c,g) 380 °C, e (d,h) 410 °C, respectivamente. A barra de cores (em todas as imagens) representa a escala de intensidade (em unidades arbitrárias) dos mapas de espaço recíproco normalizados pela intensidade máxima, com azul correspondendo à intensidade mínima e vermelho à intensidade máxima. Fonte: autoria própria.	91

<p>Figura 5.3 – Medidas de AFM e HRXRD para amostras com espessuras menores que 10 nm. As amostras foram todas crescidas com temperatura de substrato de 380 °C. (a,b) Espessura nominal de 0,5 nm. (c) Distribuição de altura do Bi₂Te₃ calculada a partir da imagem mostrada em (b). O detalhe mostra a imagem topográfica correspondente com uma máscara verde aplicada (identificando grãos por limiar de altura). A barra branca corresponde a uma escala de 100 nm como em (b). Os dados em (c) foram ajustados com duas funções Gaussianas, uma para o Bi₂Te₃ (acima de zero) e outra para o substrato (abaixo de zero). A máscara verde é aplicada considerando apenas o material Bi₂Te₃ na superfície (definindo a altura). A distribuição de altura do Bi₂Te₃ está centrada em $(1,73 \pm 0,04)$ nm e tem uma largura a meia altura (FWHM) de $(1,3 \pm 0,1)$ nm. (d) Espessura nominal de 1 nm. (e) Espessura nominal de 2 nm. (f) Estrutura triangular formada em algumas regiões de (e). (g) Espessura nominal de 4 nm. (h) Espessura de 8 nm estimada por XRR. Resultados de HRXRD para amostras com 4 nm em (g) e 8 nm em (h) são mostrados em (i,j), respectivamente. Fonte: autoria própria.</p>	93
<p>Figura 5.4 – XRR e AFM para amostras de filmes de Bi₂Te₃ com espessuras maiores que 10 nm. Resultados de XRR para filmes de (a) ~15 nm e (b) ~80 nm. Imagens de AFM para filmes de (c,d) 15 nm, (e,f) 47 nm e (g,h) 80 nm. Todas as barras de escala representam 500 nm.</p>	94
<p>Figura 5.5 – Resultados de HRXRD mostrando os picos (00L) ao longo da direção cristalográfica [001] do Bi₂Te₃ epitaxial. (a-c) Padrões de difração para espessuras de (a) 15 nm (b) 50 nm e (c) 80 nm, em que o detalhe evidencia as franjas de interferência de <i>Kiessig</i> em torno do pico (006), indicando interfaces abruptas. (d-f) RSM em torno do reflexo (006), demonstrando a evolução da relaxação tensional com a espessura. A escala de cores (unidades arbitrárias) varia do azul (intensidade mínima) ao vermelho (máxima), mostrando a distribuição de intensidade nos mapas recíprocos.</p>	95
<p>Figura 5.6 – HRSTEM da amostra GaAs/Bi₂Te₃</p>	97

Figura 5.7 – (a) Curvas representativas de dI/dV para espessuras de 15 nm (curva preta) e 80 nm (curva azul) de Bi_2Te_3 . As linhas tracejadas vermelhas indicam a energia de Dirac (E_D), enquanto BVB e BCB representam as regiões da banda de valência bulk e banda de condução bulk, respectivamente. Imagem topográfica de STM (painel inferior) e mapa de distribuição da energia de Dirac correspondente (painel superior) para filmes finos de Bi_2Te_3 com espessuras de (b) 15 nm e (c) 80 nm. As barras de escala brancas correspondem a 50 nm. Ponto de ajuste: $V_s = 0,5$ V e $I = 400$ pA.	99
Figura 5.8 – Caracterização por AFM das superfícies de Bi_2Te_3 e CdTe.	101
Figura 5.9 – Caracterização da amostra vidro/ Bi_2Te_3 /CdTe por HRSTEM.	102
Figura 5.10–Difração de raios X das amostras vidro/ Bi_2Te_3 /CdTe e vidro/CdTe . . .	104
Figura 5.11–(a)–(c) XRR, (d)–(f) HRXRD e (g)–(l) resultados de AFM para filmes de MnBi_2Te_4 crescidos em diferentes temperaturas de substrato.	107
Figura 5.12–Caracterização estrutural sob variados fluxos de Mn	109
Figura 5.13–Mapas de espaço recíproco (RSM) para uma reflexão par e uma ímpar do MnBi_2Te_4 de amostras crescidas com diferentes temperaturas da célula de Mn. Reflexão simétrica (009) para (a) 820 °C, (b) 840 °C, (c) 860 °C e (d) 880 °C, e reflexão simétrica (00.24) para (e) 820 °C, (f) 840 °C, (g) 860 °C e (h) 880 °C.	111
Figura 5.14–Mapa paramétrico codificado por cores, no qual cada tonalidade está associada a um par (P_A, P_B). Os quatro casos extremos são enfatizados por meio de perfis simulados e de esquemas em blocos que ilustram o empilhamento das camadas.	112
Figura 5.15–Compositional analysis and simulated Q-scans	114

Figura 5.16—Análises de TEM dos filmes finos de MnBi_2Te_4 com temperaturas da célula de efusão de Mn em (a)–(c) $T_{\text{Mn}} = 820^\circ\text{C}$, (d)–(e) $T_{\text{Mn}} = 840^\circ\text{C}$ e (g)–(i) $T_{\text{Mn}} = 880^\circ\text{C}$. As QLs e SLs são identificadas por linhas tracejadas em azul-claro e amarelo, respectivamente. As setas diagonais vermelhas e as linhas pontilhadas vermelhas em (e) identificam defeitos discutidos no texto. A imagem de HRTEM, indicando a camada SL, é apresentada em (f). Em (i), a seta vertical amarela identifica uma SL, enquanto a seta vertical vermelha identifica uma camada maior do que a SL, indicando outra estrutura formada localmente.	116
Figura 5.17—Caracterização estrutural das amostras MnBi_2Te_4 e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ crescidas sobre GaAs. (a) Padrões de difração de raios-X de alta resolução (HRXRD) de ambas as amostras, mostrando apenas reflexões (00L) do MnBi_2Te_4 e reflexões adicionais (111) e (222) do CdTe na amostra com proteção. (b) Mapa simétrico do espaço recíproco (RSM) em torno das reflexões $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ e $\text{CdTe}(111)$. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão por varredura de alta resolução (HRSTEM) da interface $\text{CdTe}/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$. A região livre de defeitos e os limites de geminação no CdTe são mostrados em (q) e (r).	119
Figura 5.18—Série de espectros dI/dV (região azul sombreada) e curva média espacial de dI/dV (linha azul sólida) obtidas ao longo da superfície do MnBi_2Te_4 . A tensão zero representa o nível de Fermi (E_F) e a seta vermelha indica a energia do ponto de Dirac (E_D). No detalhe, a imagem topográfica de STM, em que as curvas de STS foram medidas, evidenciando-se a terminação em camada sétupla (SL) do MnBi_2Te_4 , com alturas de degrau de 1,35 nm. As imagens de STM foram adquiridas com corrente de tunelamento $I = 400\text{ pA}$ e tensão de amostra $V = 0,8\text{ V}$	120
Figura 5.19—Caracterização magnética de filmes de MnBi_2Te_4	122

- Figura 5.20—Propriedades de transporte elétrico das amostras das estruturas GaAs/MnBi₂Te₄ e GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe. (a) Resistência normalizada (R_N) em função da temperatura (T) na faixa de 3–50 K, mostrando o comportamento semicondutor (GaAs/MnBi₂Te₄) e metálico (GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe). A imagem incluída dentro do gráfico ilustra a geometria de medida com campo magnético aplicado paralelo ao eixo *c*. Variação térmica da (b) densidade de portadores e (c) mobilidade Hall (μ_H), revelando maior concentração, porém menor mobilidade, na amostra com proteção. . . . 127
- Figura 5.21—Curvas de magnetorresistência em função do campo magnético para (a) GaAs/MnBi₂Te₄ e (b) GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe, na faixa de temperatura de 3-50 K e campos magnéticos de até 9 T. A linha tracejada indica a transição da ordem antiferromagnética para ferromagnética com o aumento do campo magnético. 128
- Figura 5.22—Fig. 4. (a) e (b) Dependência angular da magnetorresistência para as amostras GaAs/MnBi₂Te₄ e GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe, respectivamente, a 4,2 K. O ângulo de inclinação θ representa o ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção do eixo *c*. 129
- Figura 5.23—Diagrama de fase para (a) GaAs/MnBi₂Te₄ e (b) GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe. 130

Lista de Siglas e Abreviaturas

Tabela 1 – Lista de Abreviaturas e Siglas

Abreviatura	Descrição
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
AlAs	Arseneto de Alumínio (<i>Aluminum Arsenide</i>)
ARPES	Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo (<i>Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy</i>)
BCF	Burton, Cabrera e Frank (teoria de crescimento espiral)
Bi	Bismuto (<i>Bismuth</i>)
Bi ₂ Te ₃	Telureto de Bismuto (<i>Bismuth Telluride</i>)
BOX	Camada de Óxido Enterrado (<i>Buried Oxide</i>)
CB	Banda de Condução (<i>Conduction Band</i>)
Cd	Cádmio (<i>Cadmium</i>)
CdTe	Telureto de Cádmio (<i>Cadmium Telluride</i>)
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
E _F	Energia de Fermi (<i>Fermi Energy</i>)
FWHM	Largura à Meia Altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
GaAs	Arseneto de Gálio (<i>Gallium Arsenide</i>)
HEMT	Transistor de Alta Mobilidade Eletrônica (<i>High Electron Mobility Transistor</i>)
HF	Ácido Fluorídrico (<i>Hydrofluoric Acid</i>)
HRSTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura de Alta Resolução (<i>High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
HRXRD	Difração de Raios-X de Alta Resolução (<i>High-Resolution X-Ray Diffraction</i>)
InGaAs	Arseneto de Índio e Gálio (<i>Indium Gallium Arsenide</i>)
LDOS	Densidade Local de Estados (<i>Local Density of States</i>)
MBE	Epitaxia por Feixe Molecular (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)

Tabela 1 – Lista de Abreviaturas e Siglas (continuação)

Abreviatura	Descrição
Mn	Manganês (<i>Manganese</i>)
MnBi ₂ Te ₄	Telureto de Manganês e Bismuto (<i>Manganese Bismuth Telluride</i>)
MOSFET	Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor</i>)
PPMS	Sistema de Medição de Propriedades Físicas (<i>Physical Property Measurement System</i>)
QL	Camada Quíntupla (<i>Quintuple Layer</i>)
RC	Curva de Rocking (<i>Rocking Curve</i>)
RCA	Radio Corporation of America (procedimento de limpeza química)
RMS	Raiz Quadrada Média (<i>Root Mean Square</i>)
RSM	Mapa do Espaço Recíproco (<i>Reciprocal Space Map</i>)
Si	Silício (<i>Silicon</i>)
SiO ₂	Dióxido de Silício (<i>Silicon Dioxide</i>)
SL	Camada Sétupla (<i>Septuple Layer</i>)
SOI	Silício sobre Isolante (<i>Silicon-on-Insulator</i>)
SS	Estados de Superfície (<i>Surface States</i>)
STM	Microscopia de Tunelamento por Varredura (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
STS	Espectroscopia de Tunelamento por Varredura (<i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>)
Te	Telúrio (<i>Tellurium</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
UHV	Ultra-Alto Vácuo (<i>Ultra-High Vacuum</i>)
VB	Banda de Valência (<i>Valence Band</i>)
vdW	Van der Waals
VdWE	Epitaxia de van der Waals (<i>Van der Waals Epitaxy</i>)

Tabela 1 – Lista de Abreviaturas e Siglas (continuação)

Abreviatura	Descrição
XRR	Reflectometria de Raios X (<i>X-Ray Reflectivity</i>)

Sumário

1	Introdução	25
1.1	Epitaxia por feixe molecular	25
1.2	Epitaxia convencional (baixo e alto descasamento de rede) e epitaxia de van der Waals	26
2	Crescimento de materiais com alto descasamento de rede: epitaxia convencional (CdTe) e de van der Waals (Bi₂Te₃ e MnBi₂Te₄).	31
2.1	Crescimento de semicondutores II-VI e potenciais aplicações em nanomembranas semicondutores	31
2.2	Crescimento de isolante topológico (Bi ₂ Te ₃) e isolante topológico magnético (MnBi ₂ Te ₄)	36
2.2.0.1	Isolante topológico tridimensional: telureto de bismuto - Bi ₂ Te ₃	36
2.2.0.2	O crescimento do tipo espiral do Bi ₂ Te ₃	39
2.2.0.3	Isolante topológico magnético: telureto de bismuto e manganês - MnBi ₂ Te ₄	41
3	Breve revisão das técnicas experimentais utilizadas	46
3.1	Epitaxia por feixe molecular - MBE	46
3.1.1	Configuração experimental: epitaxia por feixe molecular	48
3.2	Difração de Raios-X	49
3.2.1	Caracterização estrutural por difração de raios-X de alta resolução - HRXRD	49
3.2.1.1	Estrutura cristalina	49
3.2.1.2	Espaço recíproco	50
3.2.1.3	Lei de Bragg	51
3.2.2	Configuração experimental: difração de raios-X de alta resolução	54
3.3	Microscopia de Força Atômica	54
3.3.1	Caracterização de superfície por microscopia de Força Atômica - AFM	54
3.3.2	Configuração experimental: microscopia de força atômica	56
3.4	Caracterização eletrônica por microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura	56

3.4.1	Microscopia de tunelamento por varredura - STM	56
3.4.2	Espectroscopia de tunelamento por varredura - STS	58
3.4.3	Configuração experimental: microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura (STM e STS)	61
3.5	Transporte elétrico	62
3.5.1	Configuração experimental: medidas de transporte elétrico	64
3.6	Espectroscopia Raman	65
3.6.1	Configuração experimental: espectroscopia Raman	68
4	Resultados da epitaxia convencional: crescimento de CdTe	70
4.1	Objetivos	70
4.2	Crescimento via epitaxia por feixe molecular e fabricação das membranas semicondutoras	70
4.2.1	Crescimento dos filmes finos de CdTe	70
4.2.2	Fabricação das membranas semicondutoras	71
4.2.2.1	Fabricação das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/GaAs/InGaAs/GaAs	71
4.2.2.2	Fabricação das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/Si	73
4.3	Propriedades estruturais dos filmes finos de CdTe crescidos sobre um substrato rígido de GaAs(001)	74
4.4	Propriedades estruturais das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/GaAs/InGaAs/GaAs	76
4.5	Propriedades estruturais das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/Si	78
5	Resultados da epitaxia de van der Waals: crescimento de Bi₂Te₃ e MnBi₂Te₄	87
5.1	Objetivos	87
5.2	Crescimento via epitaxia por feixe molecular e caracterização de Bi ₂ Te ₃ sobre GaAs(001)	87
5.2.1	Crescimento dos filmes finos de Bi ₂ Te ₃ sobre GaAs(001)	87
5.2.2	Propriedades estruturais e de superfície dos filmes finos de Bi ₂ Te ₃ sobre GaAs(001)	88
5.2.3	Propriedades eletrônicas de filmes finos de Bi ₂ Te ₃ sobre GaAs(001)	97

5.3	Crescimento via epitaxia por feixe molecular e caracterização de Bi_2Te_3 sobre vidro	100
5.3.1	Crescimento dos filmes finos de Bi_2Te_3 sobre vidro	100
5.3.2	Propriedades estruturais e de superfície dos filmes finos de Bi_2Te_3 sobre vidro	100
5.4	Crescimento via epitaxia por feixe molecular e caracterização de MnBi_2Te_4 sobre $\text{GaAs}(001)$	105
5.4.1	Crescimento dos filmes finos de MnBi_2Te_4 sobre $\text{GaAs}(001)$	105
5.4.2	Propriedades estruturais e de superfície dos filmes finos de MnBi_2Te_4 sobre $\text{GaAs}(001)$	105
5.4.3	Propriedades de magnetotransporte de filmes de MnBi_2Te_4 sobre $\text{GaAs}(001)$	117
5.4.3.1	Crescimento das heteroestruturas de $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ sobre $\text{GaAs}(001)$	117
5.4.3.2	Propriedades estruturais da heteroestrutura de $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ sobre $\text{GaAs}(001)$	118
5.4.4	Propriedades eletrônicas e magnéticas de filmes fino de MnBi_2Te_4	119
5.4.4.1	Propriedades de transporte de MnBi_2Te_4 e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ sobre $\text{GaAs}(001)$	124
6	Conclusão	131
	Referências	132
	APÊNDICE A Publicações	157
	APÊNDICE B Outras contribuições	159

1 Introdução

1.1 Epitaxia por feixe molecular

A rápida evolução da nanotecnologia emerge como consequência do desenvolvimento de técnicas experimentais de crescimento de materiais, como a epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *molecular beam epitaxy*), que desempenhou e ainda desempenha um papel crucial no surgimento de novas nanoestruturas. O princípio fundamental do MBE consiste na vaporização de fontes de materiais puros, que são depositados em um substrato por meio de um feixe molecular. O termo *epitaxia* deriva das palavras gregas *epi* (“sobre”) e *taxis* (“arranjo ordenado”) [17]. Os equipamentos de MBE operam com taxas de deposição da ordem de micrômetros por hora, exigem alto vácuo e controle rigoroso de impurezas. Essas características permitem o crescimento de filmes monocristalinos camada por camada atômica, com precisão no controle de dopantes e alta reprodutibilidade.

O estudo de nanoestruturas teve início na década de 1950, quando Herbert Kroemer investigou misturas não estequiométricas de cristais com diferentes *gaps*, marcando os primeiros passos na engenharia de heteroestruturas. Na década seguinte, John R. Arthur Jr., dos Bell Labs, desenvolveu o crescimento epitaxial de arseneto de gálio utilizando feixes moleculares [18]. Nas décadas posteriores, centenas de sistemas MBE foram construídos, tornando-se comuns em universidades e indústrias. Esse avanço impulsionou a fabricação de estruturas semicondutoras, levando a descobertas fundamentais, como:

- Primeiros poços quânticos semicondutores [19] experimentalmente desenvolvidos em 1978, após os trabalhos teóricos sobre superestruturas [20] estudados em 1970;
- Transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMTs) [21] fabricados pela primeira vez em 1980;
- Observação do efeito Hall quântico fracionário [22], realizado em 1982, em gases de elétrons bidimensionais de alta mobilidade em sistemas de heteroestrutura de GaAs/AlGaAs crescidas por MBE;

- Observação do efeito Hall quântico inteiro [23] em 1980, medido em uma estrutura MOSFET com gás eletrônico bidimensional;
- Efeito Hall quântico de spin [24], que foi observado em poços quânticos de HgTe/CdTe em 2007, marcando a descoberta do primeiro isolante topológico de fase não trivial.

O sistema de MBE é considerada o estado da arte no crescimento epitaxial devido ao seu controle preciso sobre estrutura, composição química, dopagem e taxas de deposição. Essa técnica viabiliza a produção de materiais avançados para estudos de materiais com propriedades de isolantes topológicos, supercondutividade [25,26], informação quântica [27] e transporte quântico [28]. Além disso, o sistema de MBE é amplamente utilizado no desenvolvimento de dispositivos [29,30].

Inicialmente, a técnica de MBE limitava-se a materiais com parâmetros de rede compatíveis dado os tipos de substratos disponíveis, caracterizando a *epitaxia convencional*. Contudo, essa restrição impôs limitações significativas às combinações de materiais devido à não existência ou alto preço de substratos cristalinos adequados. A utilização de materiais lamelares, os quais não apresentam ligações covalentes na superfície, permitiu o aparecimento de uma nova categoria chamada de epitaxia de van der Waals, sendo menos restritiva quanto à exigência de casamento do parâmetro de rede.

1.2 Epitaxia convencional (baixo e alto descasamento de rede) e epitaxia de van der Waals

Um dos sistemas de crescimento mais tradicionais por MBE é o das ligas semicondutoras III-V, como AlAs e AlGaAs sobre substrato de GaAs. Os parâmetros de rede do AlAs e do GaAs são, respectivamente, 5,661 Å e 5,653 Å, resultando em um desajuste de rede de apenas $\sim 0,14\%$, podendo ser ainda menor para diferentes composições de Al em AlGaAs. Tal tipo de crescimento epitaxial será referenciado aqui como epitaxia convencional. A Figura 1.1(a)-(d) ilustra a ideia de um crescimento epitaxial convencional. A Figura 1.1(a) ilustra a homoepitaxia, cujo crescimento ocorre com uma material que possui o mesmo parâmetro de rede que o substrato onde será crescido. No entanto, o crescimento entre dois materiais com parâmetro de rede compatível diferente pode ser coerente, desde que essa diferença seja muita baixa. Essa condição é ilustrada na Figura 1.1(b). Tal condição de incompatibilidade de rede (*lattice mismatch*) restringe as

possibilidades de combinação de materiais, dada a limitação dos substratos existentes. Mesmo sob a condição de baixa incompatibilidade de rede para heteroepitaxia, um pequeno aumento na diferença entre os parâmetros de rede do filme a ser crescido sobre um determinado substrato, pode induzir condições de deformação.

Considerando-se a condição de um pequeno descasamento do parâmetro de rede, como ilustrado na Figura 1.1(b), a camada tende a se comprimir (Figura 1.1(b)) ou se expandir para ajustar o seu parâmetro de rede ao do substrato. O resultado dessa dinâmica de crescimento é ilustrado na Figura 1.1(c). Para sistemas com baixo descasamento, é possível crescer uma camada tensionada até um limite crítico de espessura. Acima desse limite, a camada relaxa para minimizar a energia elástica, o que leva à formação de discordâncias de rede e defeitos [31]. Esses defeitos degradam as propriedades ópticas e elétricas dos materiais [32]. Como exemplo, sistemas amplamente estudados, como InGaAs e AsSb sobre substrato de GaAs, dependendo da composição de In e Sb, não podem ultrapassar muito mais do que 50 a 100 nm de espessura para manter alta qualidade estrutural [33]. Por outro lado, para heteroestruturas crescidas com maior descasamento de rede, espera-se uma alta densidade de defeitos como ilustra o feito indicado por um asterisco na Figura 1.1(d). Uma discordância (ligação ausente ou pendente) pode surgir na interface entre dois materiais com parâmetros de rede muito diferentes (ou crescidos acima da espessura crítica). Essa diferença gera uma deformação na rede cristalina, já que é energeticamente mais favorável para o material tensionado transferir essa energia formando um defeito, fazendo com que o filme cresça relaxado. No entanto, esforços têm sido realizados para otimizar os parâmetros de crescimento visando estruturas com alta qualidade cristalina para o caso de materiais com alto descasamento de rede, como CdTe sobre GaAs(001) [34] e ZnTe sobre Si(111) [35]. No caso do CdTe sobre o GaAs, a espessura crítica é de apenas algumas monocamadas atômicas. Além disso, diante da limitação e alto custo de substratos para o crescimento de semicondutores II-VI, recentemente, heteroestruturas de CdMnTe/CdTe/CdMnTe crescidas sobre Si(111) (descasamento de rede da ordem de 20%), tem mostrado boas propriedades ópticas [4].

A epitaxia por van der Waals (VdWE), proposta em 1984 [36], tem sido amplamente utilizada por relaxar a exigência de compatibilidade de rede imposta pela epitaxia convencional. Materiais como GaAs e Si, que seguem a epitaxia convencional, apresentam ligações covalentes entre os átomos. Essa ligação covalente é forte devido à sua natureza de compartilhamento de elétrons e ao alto valor da energia da ligação (> 500 kJ/mol) [37].

Portanto, a condição de descasamento de rede não pode ser violada devido à dificuldade de alterar a energia e o ângulo da ligação covalente [38]. Diferentemente, materiais que seguem a VdWE possuem uma estrutura lamelar, composta por camadas atômicas bidimensionais, como os dicalcogenetos de metais de transição. Os átomos dentro de cada camada estão fortemente ligados covalentemente, enquanto as camadas entre si são fracamente ligadas por forças de van der Waals (com energia de ligação de alguns kJ/mol), dependendo da natureza da interação dipolar [37]). Dessa forma, a superfície desses materiais não possui ligações pendentes [38]. Inicialmente, a epitaxia de van der Waals foi alcançada crescendo um material lamelar sobre outro; posteriormente percebeu-se que substratos tridimensionais convencionais, como GaAs e Si, poderiam ser passivados por Te e H, respectivamente, permitindo um crescimento epitaxial conhecido como quase-van der Waals epitaxy. A ilustração da epitaxia de quase-van der Waals pode ser visto na Figura 1.1(e), em que as bolinhas em amarelo representam a passivação das ligações covalentes do substrato, e a lacuna de van der Waals representa a interface em que o material é ligado por forças fracas de van der Waals. Essa característica permite o crescimento de filmes de alta qualidade mesmo em situações de descasamento de rede superiores a 50%.

A Figura 1.2 apresenta resultados experimentais que diferenciam as características da epitaxia convencional de baixo e alto descasamento de rede assim como a epitaxia de van der Waals. A Figura 1.2(a) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de alta resolução das camadas GaAs/InGaAs/GaAs/AlAs crescidas sobre um substrato de GaAs(001) por MBE mostrando uma interface bem definida e uniforme do crescimento do tipo camada por camada (epitaxia convencional). A região da liga AlAs apresenta maior contraste devido ao número atômico significativamente mais baixo do Al. A medida do mapa do recíproco da mesma heteroestrutura apresentada na A Figura 1.2(b) exibe uma reflexão bastante estreita, com largura inferior a $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ na direção $q_{||}$, além de apresentar espalhamento difuso comparável ao observado em substratos monocristalinos. As franjas de interferência verticais também evidenciam uma excelente qualidade estrutural e uma rugosidade extremamente baixa. As estruturas são identificadas de acordo com o seu parâmetro de rede e estão deslocadas devido ao uma pequena tensão elástica associado ao crescimento de baixo descasamento da rede. A Figura 1.2(c) de microscopia eletrônica de transmissão mostra que o CdTe cresce epitaxialmente acerca do alinhamento dos planos da rede do CdTe com o substrato de Si. Por outro lado, o mapa do recíproco apresentado na Figura 1.2(d) da reflexão do CdTe(111) mostra um alargamento relevante

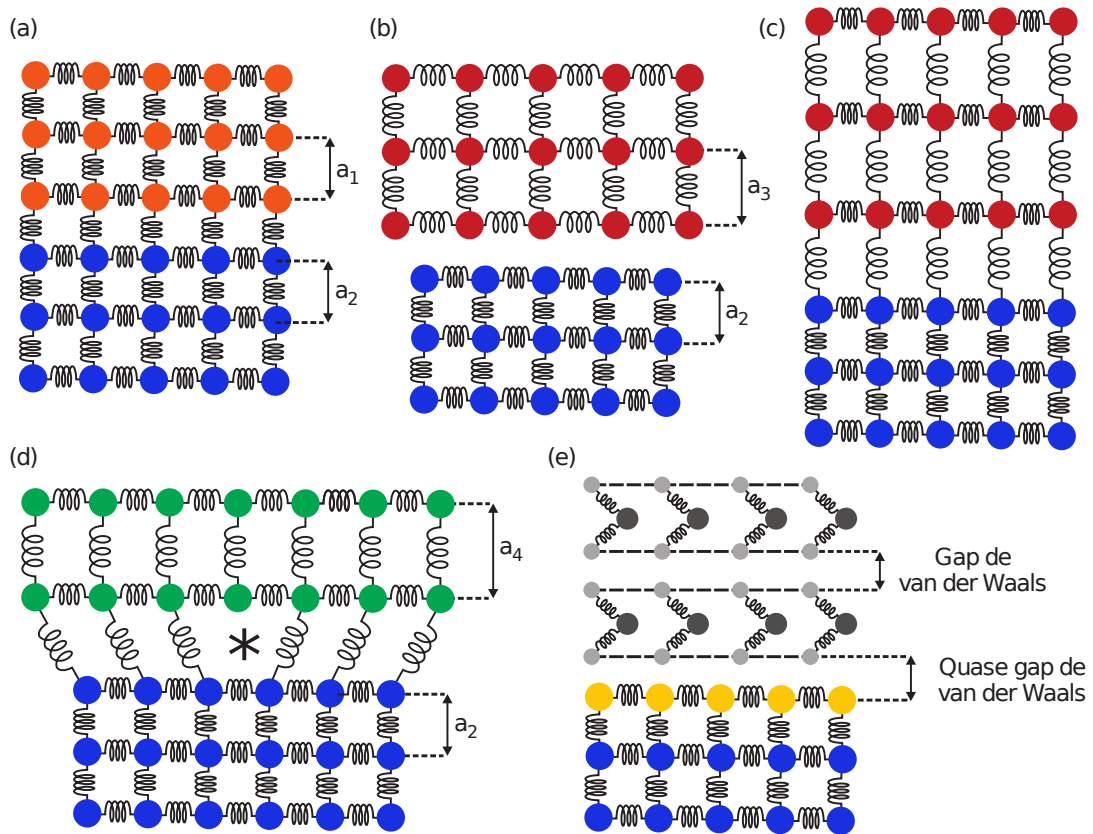


Figura 1.1 – (a) Ilustração da homoepitaxia, em que $a_1 = a_2$. (b)-(c) Heteroepitaxia, em que o crescimento ocorre entre dois materiais com pequena diferença de parâmetro de rede ($a_2 \neq a_3$). O material ilustrado em vermelho (a_3) sofre compressão no plano e expansão fora do plano. (d) Ilustração do crescimento entre materiais com alto descasamento de rede ou camadas superiores a espessura crítica ($a_4 \gg a_2$) indicando o aparecimento de uma discordância (defeito) ao longo do crescimento (identificado por um asterisco). Na quase epitaxia de van der Waals, os filmes são fracamente ligados por forças de van der Waals. Fonte: autoria própria.

na direção de q_{\parallel} devido aos defeitos já esperados resultantes do alto descasamento da rede entre o CdTe e o Si de aproximadamente 20%. Apesar de ainda estar no regime de epitaxia convencional, o crescimento é do tipo Volmer-Weber com nucleação de ilhas tridimensionais gerando uma mosaicidade no plano [1]. A Figura 1.2(e) apresenta um resultado típico para o mapa do recíproco da reflexão do Si(111) considerado monocristalino. A Figura 1.2(f) apresenta a imagem de microscopia de transmissão da interface do GaAs/Bi₂Te₃, o qual é resultado da epitaxia de van der Waals [2]. Nesse caso, a interação do Te com a superfície do GaAs durante o crescimento gera uma interface de Ga₂Te₃ de aproximadamente 3 Å. Essa passivação da superfície do GaAs com Te fornece as condições necessárias para que o crescimento seja bem orientado na direção q_{\perp} , similar a uma epitaxia convencional, enquanto na direção de q_{\parallel} ainda há um alargamento considerável, o

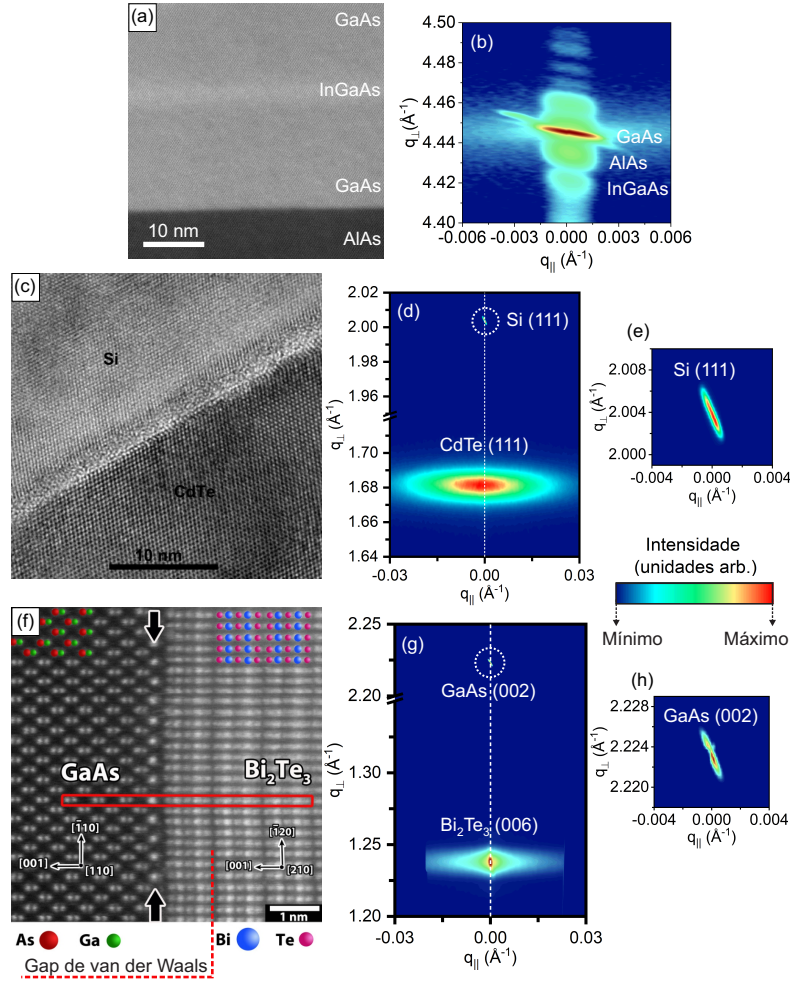


Figura 1.2 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a interface GaAs/InGaAs/GaAs e (b) Mapa do espaço recíproco usando a difração de raios-X de alta resolução (epitaxia convencional de baixo descasamento de rede). Fonte: Autoria própria. (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a interface CdTe/Si. Fonte: [1]. (d)-(e) Mapa do espaço recíproco usando a difração de raios-X de alta resolução (epitaxia convencional de alto descasamento de rede). Fonte: autoria própria. (f) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a interface entre o Bi_2Te_3 e o GaAs, com os átomos de passivação indicados por setas pretas. Fonte: adaptado de [2]. A discrepância entre a largura em q_{\parallel} no mapa do espaço recíproco em torno da reflexão GaAs(002) e Bi_2Te_3 (006) em (g) e (h) mostram a diferença entre um crescimento epitaxial convencional e de van der Waals (presença de defeitos no plano). **Fonte:** autoria própria.

qual será discutido nos resultados dessa tese. A Figura 1.2(h) apresenta, novamente, um resultado típico de uma camada considerada monocristalina, nesse caso, o substrato de GaAs(002). A distorção na reflexão do Si(111) e do GaAs(002) na Figura 1.2(e) e 1.2(h), respectivamente, tem origem na limite de resolução do equipamento.

2 Crescimento de materiais com alto des-casamento de rede: epitaxia convencional (CdTe) e de van der Waals (Bi_2Te_3 e MnBi_2Te_4).

2.1 Crescimento de semicondutores II-VI e potenciais aplicações em nanomembranas semicondutores

O crescimento epitaxial de semicondutores II-VI com alta qualidade cristalina ainda é um campo atrativo de pesquisa, já que ainda há uma busca pela melhoria do crescimento sobre substratos mais usuais como o GaAs [34] e o Si [35]. Como os substratos mais óbvios (CdTe, CdS, entre outros) para as estruturas II-VI são caros e possuem tamanhos limitados, a busca por uma camada epitaxial baseada nos semicondutores II-VI de alta qualidade em diferentes substratos ainda é uma alternativa desejável. A otimização da qualidade do crescimento de CdTe foi realizada em vários substratos, como GaSb(211)B [39], GaAs (211)B [40], GaAs(001) [34], Si(111) [35] e grafeno padronizado/Ge(100) [3] como mostra a Figura 2.1(a)-(e). Utiliza-se um substrato de grafeno/Ge padronizado em forma de tiras e o crescimento por MBE de CdTe ocorre preferencialmente sobre o Ge, já que o grafeno não possui ligações pendentes como ilustra a Figura 2.1(a)-(c). Um pequena fração de CdTe pode nuclear no grafeno como indica os círculos brancos na Figura 2.1(c). A imagem de microscopia de força na Figura 2.1(d) deixa claro o crescimento de faixas de CdTe, uma delas localizadas por um retângulo. Baseados em outros resultados do trabalho [3] não mostrados aqui, os autores sugerem um modelo de crescimento, o qual o CdTe nuclea sobre a superfície do Ge exposto e cresce verticalmente ao longo da orientação [100] formando sementes (Figura 2.1(e)). Em seguida, ocorre um crescimento lateral quando a superfície se estende acima do grafeno. Devido à menor energia superficial do CdTe (111), a taxa de crescimento lateral ao longo da orientação [111] é muito maior do que ao longo da orientação [100]. Ademais, recentemente, o CdTe com alta qualidade cristalina foi crescido em substratos amorfos usando grafeno [41, 42]

para induzir crescimento do tipo van der Waals. Portanto, esses poucos exemplos deixam claro que o crescimento de semicondutores II-VI ainda continua como um campo de pesquisa em desenvolvimento.

As várias estratégias para melhorar o crescimento de filmes de CdTe resultam de sua importância como base para tecnologias como detectores de infravermelho [43,44], dispositivos optoeletrônicos [45–47] e dispositivos fotovoltaicos como células solares [48–51]. Como tendência geral, a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, por exemplo, em micro e nanoescala baseia-se principalmente em semicondutores do grupo IV (Si e Ge) [52,53], assim como em materiais dos grupos III-V, principalmente AlGaAs [53]. No entanto, recentes estudos indicam potenciais estruturas para aplicações em optoeletrônica, por exemplo. A Figura 2.1 apresenta dois exemplos sobre as potenciais aplicações utilizando semicondutores II-VI. As Figura 2.1(f)-(i) mostram um resultado recente que, apesar do grande descasamento de rede ($\sim 20\%$), heteroestruturas de CdMnTe/CdTe/CdMnTe [4] apresentam boas propriedades de emissão óptica. Mesmo com um alto descasamento de rede, a heteroestrutura cresce epitaxialmente seguindo a orientação (111) do substrato de silício (Figura 2.1(f)) e a camada de CdTe (indicado pelas setas amarelas) entre as camadas de CdMnTe forma uma superfície rugosa (Figuras 2.1(g)) que levam à estruturas com forte natureza tridimensional com emissões em mais alta energia que se estendem por uma faixa de emissão de 190 meV, além emissão principal em tono de 1,61 eV com caráter bidimensional para o poço quântico de 15 nm de CdTe, como mostra a Figura 2.1(h). Além disso, essas emissões são polarizados com grau de polarização que pode ser superior a 40% (Figura 2.1(i)). Pontos quânticos de CdTe/ZnTe crescidos sobre silício [54] também tem sido mostrados potencial para dispositivos ópticos. Confinamento característico mostrando comportamento tipo I e II e caráter quase puramente de buraco leve dos éxcitons tem sido reportado usando pontos quânticos de Cd(Se,Te)/ZnTe em substrato de GaAs [55]. Outras propriedades ópticas interessantes foram relatadas, como a possibilidade de controlar a emissão óptica dos pontos quânticos de CdTe em substrato de GaAs por meio de interdifusão atômica entre materiais de CdTe e ZnTe utilizando um tratamento térmico [5] (Figura 2.1(j)-(k)) e mistura de bandas de valência induzida sob aplicação de campo magnético para nanofios de (Cd, Mn)Te/(Cd, Mg)Te crescidos em silício [56].

Juntamento com o desenvolvimentos de novas estratégias de crescimento epitaxial, materiais semicondutores monocristalinos tem sido utilizados mediante processos de fa-

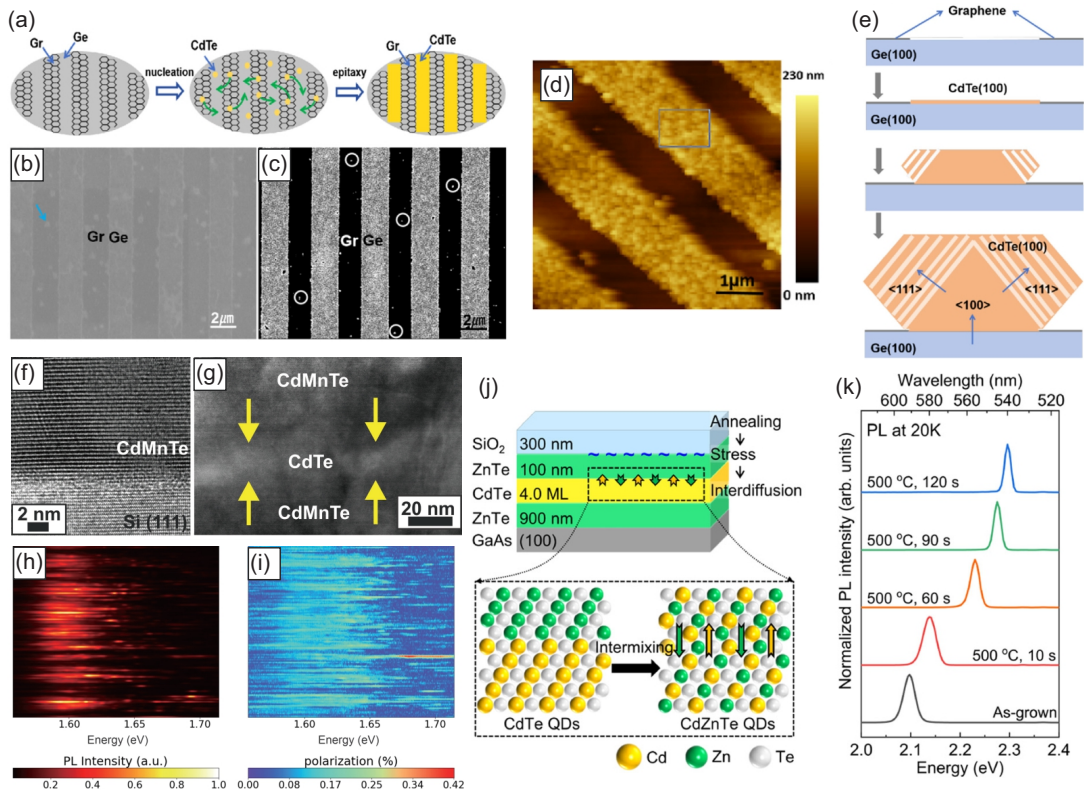


Figura 2.1 – (a) Ilustração da epitaxia de área seletiva. (b) Imagem de microscopia eletrônica do substrato de grafeno/Ge em forma de tira padronizada. (c) Crescimento de CdTe sobre o Ge com uma pequena quantidade de nucleação de CdTe no grafeno (círculos brancos). (d) Imagem de microscopia de força atômica do CdTe crescido e (e) ilustração do modelo de crescimento proposto. **Fonte:** Adaptado de [3]. (f) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da interface Si/CdMnTe e da (g) heteroestrutura CdMnTe/CdTe/CdMnTe com a camada de CdTe sendo indicada por setas amarelas. (h) e (i) mostram o mapa de intensidade da microluminescência a baixa temperatura (10 K) e o grau correspondente de polarização do spin, respectivamente, da heteroestrutura em (g). **Fonte:** Adaptado de [4]. (j) Ilustração da heteroestrutura de pontos quânticos de CdTe/ZnTe e a difusão via recozimento. (k) Espectros de fotoluminescência de baixa temperatura (20 K) dos pontos quânticos diferentes tempos de recozimento. **Fonte:** [5].

bricação, para se tornarem finos o suficiente para induzir o comportamento mecânico macroscópico tipo matéria mole (baixo módulo de elasticidade), mantendo, ao mesmo tempo, uma estrutura cristalina de alta qualidade. Esses materiais são nomeados como nanomembranas semicondutoras [57]. Para construir uma nanomembrana semicondutora, devem-se considerar duas características cruciais do sistema de suporte onde os filmes serão crescidos: (i) a existência de uma camada seletiva que pode ser removida para liberar os filmes finos superiores (normalmente chamada de camada sacrificial) e (ii) a camada de substrato complacente [58] que suportará os filmes finos crescidos. Como os semiconduto-

res tradicionais podem ser integrados com outros sistemas inorgânicos [59], orgânicos [60] e biológicos [61] através da fabricação de membranas e tecnologia de transferência [62], essa adaptação e compatibilidade, juntamente com o potencial de deformação elástica para ajustar propriedades físicas, colocam essa abordagem na vanguarda da inovação tecnológica para desenvolver aplicações em campos já consolidados e emergentes. A Figura 2.2(a) ilustra a notável flexibilidade de uma nanomembrana de silício com 2 nm, que pode ser deformada em até 1500% a mais do que um filme substrato convencional de 200 (linha vermelha) [6]. As taxas de liberação de energia associadas à abertura de interfaces (delaminação) entre nanomembranas e substratos diminuem linearmente com a espessura. A linha azul representa os cálculos para membranas de Si ligados a folhas de poli-imida à temperatura ambiente e, em seguida, aquecidos a 300 °C. Apesar da possibilidade de produzir membranas finas com crescimento homoepitaxial [63], uma das abordagens mais comuns é o crescimento heteroepitaxial de duas ou mais camadas com parâmetros de rede distintos [64]. A liberação da membrana e consequente acomodação de tensão permite modular a forma da membrana resultante, dando origem a estruturas semelhantes a origami, como anéis [65], tubos enrolados [66], nanofitas helicoidais [67] e redes de rugas ordenadas [68].

Nesse contexto, uma rota para a fabricação de membranas semicondutores do grupo II-VI usando a tecnologia de lift-off [7] baseado em heteroestruturas CdTe/MgTe crescidas sobre substratos de InSb foi recentemente fabricada. Filmes finos monocristalinos de CdTe/MgCdTe foram fabricados usando uma camada de MgTe solúvel em água como camada de sacrifício (Figura 2.2(b)). Os resultados da difração de raios - X antes e depois do processo de fabricação garantem a qualidade do filme produzido como mostra a Figura 2.2(c). Tal rota de fabricação é similar a estabelecida para membranas semicondutoras baseadas em Si e Ge [57]. Tais membranas semicondutoras não precisam ser necessariamente planas. Camadas epitaxiais tensionadas podem ser liberadas para formarem diferentes geometrias como sistemas curvos. A Figura 2.2(d) ilustra uma heteroestrutura semicondutora crescida com materiais do grupo II-VI [8]. Uma camada tensionada de ZnTe é crescida sobre a heteroestrutura ativa contendo um poço quântico de HgTe, que é liberada após a corrosão seletiva da camada de sacrifício gerando um perfil complexo de tensão elástica que possibilita a formação de um tubo enrolado como ilustra a Figura 2.2(e) e (f). Esse sistema altera a estrutura de banda da camada de HgTe de um estado semiconductor para um estado semimetálico. Tais características como espessura

nanométrica, alta flexibilidade e criação de interfaces de proximidade empilhadas que as nanomembranas semicondutoras proporcionam, estabelecem, potencialmente, o desenvolvimento científico e tecnológico de dispositivos flexíveis baseados em materiais híbridos. Dado o exposto, dispositivos flexíveis [69] baseados em CdTe [70] têm atraído atenção devido à possibilidade de controlar suas propriedades físicas. Fotodetectores flexíveis [9] e esticáveis [46] baseados em filmes finos de CdTe com fotorresposta de banda larga (404-808 nm) foram fabricados usando tecnologia de esfoliação e transferência para novos substratos hospedeiros. A Figura 2.2(g) e (h) mostram a curva de corrente e tensão para o fotodetector baseado na heterojunção de CdTe/MoS₂ medida nas condições de sem iluminação e com iluminação, respectivamente, mostrando características de retificação e comportamentos de fotorresposta variando a potência do laser ($\lambda = 405$ nm). Além disso, a Figura 2.2(i) ilustra o dispositivo CdTe/MoS₂ flexível e a a Figura 2.2(j) mostra a resposta fotoelétrica dinâmica do fotodetector em condições de deformação. Essas abordagens fornecem um caminho promissor para dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho baseados em CdTe [71] devido a grandes áreas transferíveis para praticamente qualquer superfície hospedeira, acoplamento entre superfícies incompatíveis para o crescimento em um mesmo ambiente, flexibilidade e desempenho estável do dispositivo.

Entre os materiais inorgânicos tradicionais, membranas de semicondutores III-V baseadas em GaAs e InGaAs têm sido usadas para fabricar transistores de alta mobilidade eletrônica [72], substratos conformáveis [73] e materiais híbridos baseados na integração de nanomembranas de GaAs-dicalcogenetos [74]. Silício-sobre-isolante (do inglês *silicon-on-insulator*- SOI) [75] e Ge-sobre-isolante (GeOI) [76] comercialmente disponíveis também foram usados para controlar propriedades físicas via engenharia de tensão em crescimento epitaxial [64, 77] e desenvolvimento de dispositivos [59, 75]. Portanto, apesar dos esforços para melhorar a tecnologia de epitaxia por lift-off de CdTe [7] usando estruturas CdTe/MgTe via epitaxia de baixo descasamento de rede, a integração de CdTe epitaxial com a já estabelecida plataforma de nanomembranas, como a nanomembrana de silício [78], abre uma clara oportunidade para novos dispositivos flexíveis.

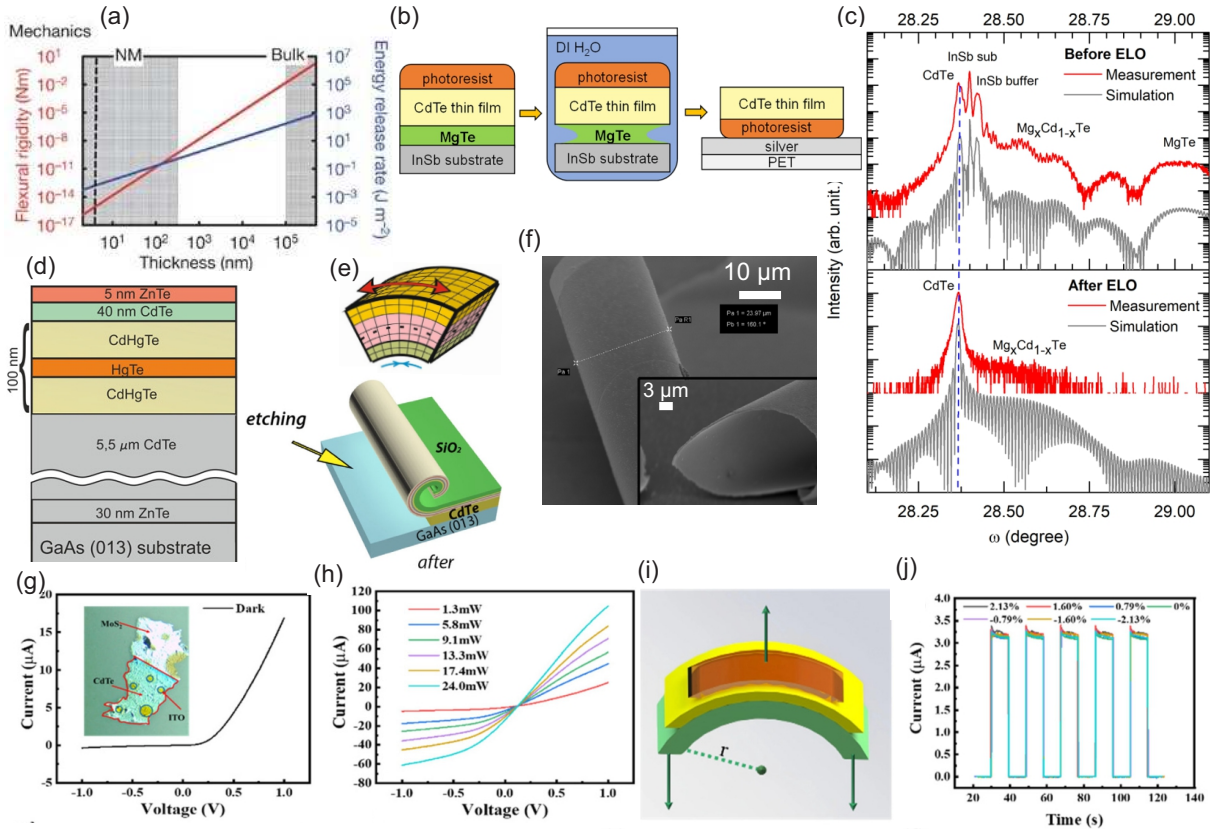


Figura 2.2 – (a) Exemplo representativo de propriedades de uma nanomembranas de 2 nm de Si com grande flexibilidade mecânica e taxas de liberação de energia do substrato de suporte. **Fonte:** [6]. (b) Processo de fabricação da heteroestrutura de CdTe/MgCdTe usando uma camada de sacrifício de MgTe e a (c) difração de raios - X antes e depois do processo de fabricação usando a tecnologia de lift-off epitaxial - ELO (do inglês, *Epitaxial lift-off* - ELO). **Fonte:** [7]. (d) heteroestrutura de telureto de mercúrio e cádmio de alta mobilidade que origina o sistema curvo mostrado em (e) e (f). **Fonte:** [8]. Curvas de corrente-tensão (I-V) do fotodetector baseado na heterojunção CdTe/MoS₂ sob condições de (g) sem iluminação e (h) com iluminação variando a potência do laser. (i) Ilustração da heterojunção CdTe/MoS₂ sob deformação elástica a (j) Curvas da fotorresposta dinâmica sob tensões elástica de -2,13% a 2,13%. **Fonte:** [9].

2.2 Crescimento de isolante topológico (Bi₂Te₃) e isolante topológico magnético (MnBi₂Te₄)

2.2.0.1 Isolante topológico tridimensional: telureto de bismuto - Bi₂Te₃

Os isolantes topológicos representam uma nova classe de materiais que exibem propriedades únicas: são isolantes em seu interior (bulk), mas possuem estados superficiais condutores protegidos topologicamente. Esses estados emergem da combinação de interações spin-órbita (efeito relativístico que acopla o momento angular orbital ao spin

do elétron) e simetria de reversão temporal (que restringe os candidatos a elementos pesados e materiais com gap relativamente pequeno) [79]. Essas características limitam os materiais candidatos a elementos pesados, como Bi, Sb e Te, devido à forte interação spin-órbita. Materiais com band gap estreito são especialmente promissores, pois os efeitos topológicos dominam sobre a estrutura eletrônica convencional. O efeito Hall quântico de spin, observado em poços quânticos de HgTe [80] crescidos por epitaxia de feixe molecular, confirmou o comportamento típico dos isolantes topológicos, com estados superficiais protegidos devido ao acoplamento spin-órbita e à simetria de reversão temporal. Tais características tornam esses materiais candidatos promissores para dispositivos spintrônicos sofisticados e aplicações em computação quântica [81].

Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 e Sb_2Se_3 são considerados isolantes topológicos tridimensionais mais simples [82, 83], cujos estados de superfície consistem em um único cone de Dirac no ponto Γ . Tal característica os coloca como promissores candidatos para aplicações em spintrônica. Ademais, o material Bi_2Te_3 possui propriedades atraentes como baixa condutividade térmica, alto coeficiente de Seebeck e alta condutividade elétrica, tornando-o um material termoelétrico eficaz à temperatura ambiente [84, 85]. A célula unitária do Bi_2Te_3 (rede hexagonal) é formada pelo empilhamento de três camadas quintuplas (QLs) ao longo do eixo c (perpendicular ao parâmetro da rede a no plano). Cada QL é composta por cinco camadas atômicas empilhadas na sequência Te(1)–Bi–Te(2)–Bi–Te(1), o que forma uma QL de aproximadamente 1 nm como ilustra a Figura 2.3(a). Portanto, uma QL é terminada por uma camada atômica de Te(1) em ambos os lados. A interação entre as QLs adjacentes é do tipo van der Waals, enquanto a interação dentro da QL é muito mais forte (covalente). A Figura 2.3(b) mostra uma imagem de microscopia de tunelamento por varredura, em que os degraus possuem 1,017 nm de altura [10], correspondendo a 1 QL. Usualmente, a espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES, do inglês, *angle resolved photoemission spectroscopy*) é a técnica utilizada para medir estrutura de banda, incluindo os estados de superfície. A técnica se baseia no efeito fotoelétrico para operar. A Figura 2.3(c) é um resultado de ARPES (ao longo de Γ - M) [10] e mostra a banda de condução (CB) e a banda de valência (VB) do Bi_2Te_3 . A distribuição de energia em função do vetor de onda exhibe um cone, chamado de cone de Dirac, cujo vértice é denominado ponto de Dirac e situa-se na banda de valência. Os estados de superfície (SS) estão presentes mesmo na região do band gap. O ARPES mostra um cone de Dirac não degenerado no ponto Γ . Portanto, além larga banda de valência em

forma de "M", observa-se uma dispersão de banda linear representando os estados de superfície topologicamente protegidos. O efeito é mostrado mais claramente nas curvas de distribuição de momento. A Figura 2.3(d) mostra as curvas de distribuição de momento dos dados ARPES que permitem estimar a energia do gap de 170 meV e a velocidade de Fermi de $3,32 \times 10^5$ m/s ao longo da direção $\Gamma - M$ a partir do ajuste linear (linhas vermelhas).

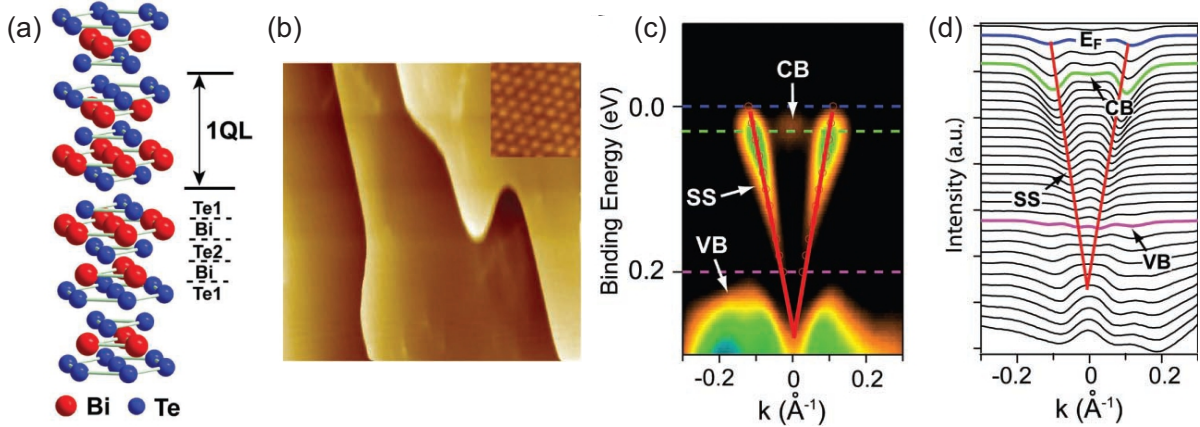


Figura 2.3 – (a) Ilustração da estrutura do Bi_2Te_3 . (b) Imagem de microscopia de tunelamento por varredura de um filme de Bi_2Te_3 com 80 nm de espessura crescido por MBE sobre Si(111). (c) Dispersão de banda tipo cone de Dirac próximo ao ponto Γ na zona de Brillouin do isolante topológico intrínseco mostrando a dispersão do estado da superfície topológica perto do nível de Fermi. A energia de Fermi (linha tracejada azul), os estados de superfície, banda de valência (linha tracejada rosa) e banda de condução ((linha tracejada verde)) dos estados são indicados por E_F , SS (do inglês, *surface states*), VB (do inglês, *valence band*) e CB (do inglês, *conduction band*), respectivamente. (d) Curvas de distribuição de momento dos espectros ARPES. As linhas vermelhas são guias para o olho para localizar os estados de superfície. Fonte: adaptado de [10].

Nas últimas duas décadas, diferentes técnicas têm sido utilizadas para crescer filmes finos de alta qualidade de materiais calcogenetos (por exemplo, Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3) com comportamento isolante topológico, como a técnica de Bridgman [83] MBE [86], deposição físico-química de vapor [87], entre outras. O crescimento via MBE tem sido utilizado com sucesso na produção de materiais calcogenetos de alta qualidade estrutural devido à sua reprodutibilidade e capacidade de controlar com alta precisão a composição e a espessura. A possibilidade de propriedades isolantes topológicas intrínsecas sistematicamente controladas por meio de condições experimentais de crescimento torna a epitaxia por feixe molecular uma técnica muito atraente. Dado o exposto, o crescimento de Bi_2Te_3 e otimização mediante a técnica de MBE tem sido realizado em diferentes substratos como

GaAs(001) [88], Si(111) [89], GaAs(111)B [90], Al₂O₃(0001) [91], BaF₂(111) [86], e grafite pirolítica (HOPG) [92]. Apesar do substrato BaF₂(111) ser considerado o mais adequado para o crescimento de Bi₂Te₃ devido à melhor correspondência do parâmetro de rede (descasamento de rede de 0,04%), outros substratos, como GaAs, alcançaram filmes de alta qualidade cristalina (descasamento de rede de 8,7%). No entanto, uma das dificuldades do crescimento de telureto de bismuto em comparação com o crescimento usual de semicondutores (por exemplo, III-V e II-VI grupo) é manter a relação estequiométrica correta de 2:3 e garantir o crescimento da fase Bi₂Te₃. Utilizando fontes de efusão independentes contendo Bi e Te puros, esse controle é realizado através da razão de fluxo entre telúrio e bismuto [88] e, ao utilizar uma fonte sólida com composição estequiométrica de Bi₂Te₃, a estratégia para superar esse problema é utilizar fontes extras de Te [86].

2.2.0.2 O crescimento do tipo espiral do Bi₂Te₃

O empilhamento ordenado de átomos segue modos de crescimento epitaxial como: Franck–van der Merwe (crescimento camada por camada), Volmer–Weber (nucleação de ilhas 3D) e Stranski–Krastanov (crescimento 2D seguido de nucleação 3D). Comportamentos típicos observados nos modos de crescimento usuais, como o crescimento espiral, também podem surgir durante a epitaxia de van der Waals. Esse tipo de crescimento foi descrito pela teoria de Burton, Cabrera e Frank (BCF) em 1951 [93], como resultado da presença de discordâncias helicoidais como ilustra a Figura 2.4. Esse mecanismo permite crescimento contínuo sem a limitação de formação de degraus. Por outro lado, o crescimento em espiral observado no Bi₂Se₃ depositado por MBE revelou que a coalescência de ilhas 2D pode ser iniciado devido degraus que possuem origem na morfologia do substrato [94].

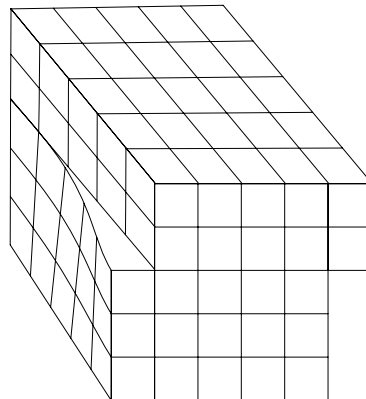


Figura 2.4 – Ilustração de uma discordância helicoidal. Fonte: autoria própria.

A Figura 2.5 mostra um diagrama de como uma discordância helicoidal (Figura 2.5(a)) gera frentes de crescimento (Figura 2.5(b)) que automaticamente gera frentes de crescimento no sentido oposto (Figura 2.5(c)) levando a reiniciar o processo. Desse modo o crescimento não precisa reiniciar um nova camada que é energeticamente desfavorável, como no crescimento do tipo camada por camada (Franck–van der Merwe).

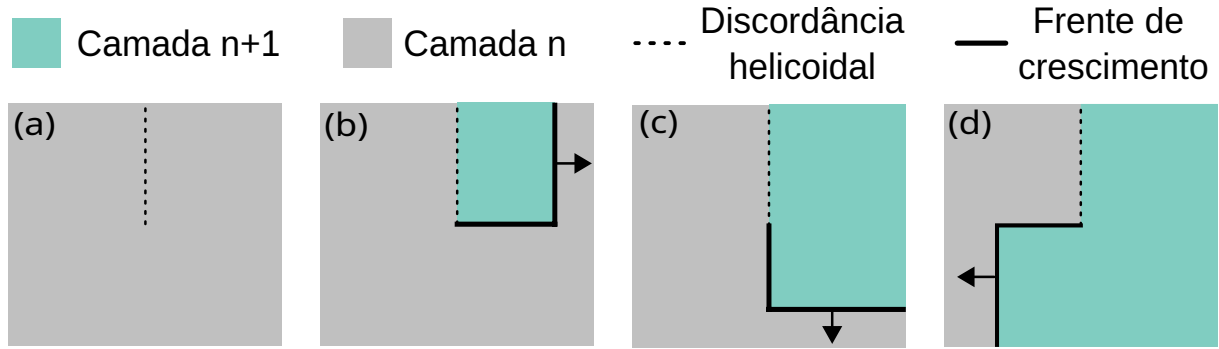


Figura 2.5 – Ilustração de como uma discordância helicoidal gera uma frente de crescimento direcional. Quando cada novo lado do cristal é preenchido, um novo degrau é automaticamente gerado. A representação mostrada em (a), (b) e (c) tem ordem cronológica.

A estrutura altamente anisotrópica do Bi_2Te_3 influencia diretamente o mecanismo de crescimento, principalmente devido à diferença de velocidades de crescimento ao longo dos planos $(000l)$. Os vetores responsáveis pelas formas hexagonais exibidas pelo Bi_2Te_3 são classificados em dois grupos [11]: direções de borda curta ($([\bar{1}\bar{1}2], [\bar{1}2\bar{1}] \text{ e } [2\bar{1}\bar{1}])$); e direções de borda longa ($([\bar{2}11], [11\bar{2}], [1\bar{2}1])$). À medida que o grão de Bi_2Te_3 cresce a partir do núcleo da discordância, as bordas curtas tendem a desaparecer, enquanto as longas persistem, moldando a estrutura final em hexágonos ou triângulos como ilustra a Figura 2.6(a) e Figura 2.6(b). O crescimento do tipo espiral observado durante o crescimento de Bi_2Se_3 por MBE tem sido reportado como resultad dos limites de domínio criados durante a coalescência das ilhas 2D ou fixação das frentes de crescimento 2D em degraus irregulares do substrato [94] ao invés das tradicionais discordâncias interfaciais.

O crescimento do tipo espiral de filmes finos de Bi_2Te_3 sobre substratos amorfos [11] e substratos cristalinos como a mica(001) [95] já foi relatado usando técnicas de crescimento como a epitaxia de paredes quentes (do inglês, *hot-wall epitaxy*) e epitaxia por feixe molecular, respectivamente. Especificamente por MBE, o crescimento já foi realizado em diversos substratos, como Si(111) [96], BaF_2 [86] e safira [97]. Apesar de alguns estudos reportarem o crescimento de Bi_2Te_3 sobre GaAs [88,98], as caracterizações realizadas nesses trabalhos são genéricas e não detalham a qualidade estrutural nem a

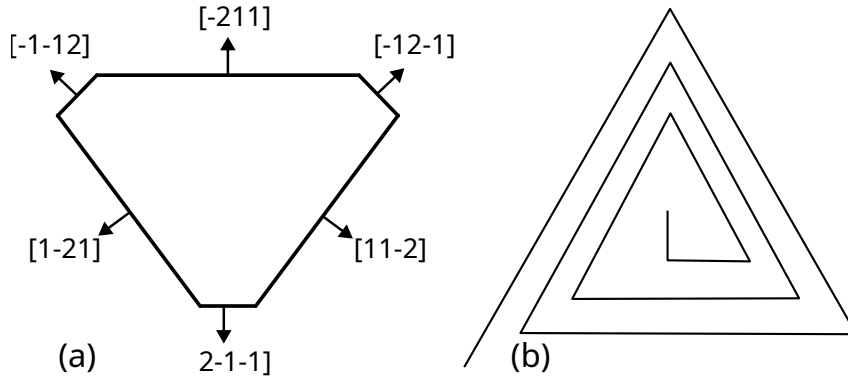


Figura 2.6 – (a) Orientações cristalográficas das saliências que formam a espiral. Fonte: Adaptado de [11]. (b) Esquema do crescimento espiral do Bi_2Te_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

formação de filmes via crescimento em parafuso, como já demonstrado com BaF_2 [86]. Estudos recentes têm mostrado o potencial de defeitos estruturais em isolantes topológicos como plataformas para novos fenômenos. Por exemplo, a observação de modos helicoidais topológicos induzidos por discordâncias em isolantes topológicos acústicos tridimensionais fabricados com discordância em parafuso [99]. Os modos helicoidais induzidos por defeitos e os estados de superfície helicoidais laterais contribuem para a condutância, podendo se tornar dominantes em certas situações [100]. Contudo, defeitos lineares unidimensionais, como discordâncias em parafuso ou de borda [101–103], ainda precisam ser caracterizados experimentalmente quanto à sua natureza específica. O que motiva não apenas a otimização das propriedades estruturais do filme, mas também o entendimento dos mecanismos de formação de defeitos durante o crescimento.

2.2.0.3 Isolante topológico magnético: telureto de bismuto e manganês - MnBi_2Te_4

Nos últimos anos, a combinação das propriedades de isolamento topológico com ordenamento magnético permitiu o surgimento de uma nova classe de materiais quânticos topológicos [104]. O momento magnético confere massa aos férmions de Dirac (originalmente sem massa), abrindo assim um *gap* de energia e permitindo que estados quânticos topologicamente protegidos emergjam no sistema [105]. Estados exóticos da matéria, como isolantes com efeito Hall quântico anômalo (QAHE) [106] e isolantes de áxion [107], foram observados como resposta à coexistência entre magnetismo e o estado de isolante topológico.

Até a recente descoberta de isolantes topológicos magnéticos intrínsecos, como o MnBi_2Te_4 [12], a junção de propriedades não triviais de banda e magnetismo era obtido

por meio da dopagem de isolantes topológicos convencionais com elementos magnéticos como Cr, Mn ou V [12, 108]. Isolantes topológicos dopados magneticamente, como $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ dopado com Cr e V, apresentam o QAHE [109]. No entanto, a temperatura na qual o efeito é observado é inferior a 1 K devido a defeitos estruturais no cristal de Bi_2Te_3 introduzidos pelos dopantes. O primeiro isolante topológico magnético intrínseco, MnBi_2Te_4 , com ordem antiferromagnética [12], surgiu como uma alternativa aos isolantes topológicos dopados magneticamente, pois espera-se que exiba o QAHE em temperaturas relativamente mais altas, possibilitando o surgimento de fenômenos quânticos exóticos, como férmions de Weyl [110], efeito Hall quântico anômalo e estados de isolante de áxion [106, 109, 111, 112]. O QAHE também foi previsto para filmes finos/lâminas de compostos da família MnBi_2Te_4 [113].

A estrutura cristalina do MnBi_2Te_4 é ilustrada na Figura 2.7(a) [12]. É mostrado o empilhamento de camadas atômicas mostrando a sequência [Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te] ao longo do eixo fora do plano. A camada sétupla (*septuple layer* - SL) do MnBi_2Te_4 é derivado da inserção de camadas de MnTe entre unidades de Bi_2Te_3 , preservando a simetria romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}m$) [12, 114]. A camada sétupla está indicada por um retângulo tracejado na Figura 2.7(a) e cada SL está separada por uma reta tracejada na Figura 2.7(a) e Figura 2.7(d). Os íons magnéticos de Mn^{2+} (esferas vermelhas) exibem alinhamento ferromagnético intracamada e acoplamento antiferromagnético intercamadas, formando uma estrutura magnética antiferromagnética. Simulações mediante o Monte Carlo [12] mostraram que a interação de troca (J^{\parallel}) intracamada entre os vizinhos mais próximos na camada de Mn é dominante e as interações com vizinhos mais distantes são mais fracas como mostra a Figura 2.7(b). Portanto, espera-se uma ordenação ferromagnética dentro de cada SL do MnBi_2Te_4 . Por outro lado, as interações de troca entre intercamada (J^{\perp}) são majoritariamente negativas, o que significa que o acoplamento geral entre camadas vizinhas de Mn é antiferromagnético como mostra a Figura 2.7(b). A energia de anisotropia magnética é positiva gerando uma orientação fora do plano dos momentos magnéticos locais. A Figura 2.7(c) representa a vista superior das interações magnéticas intracamada e intercamada, enquanto a Figura 2.7(d) é uma visualização geral da estrutura antiferromagnética ao longo da direção de crescimento, cujas setas nos átomos de Mn indicam os momentos magnéticos locais perpendicular as camadas. Essa ordem magnética abre um gap no estado superficial topológico, permitindo o surgimento de fenômenos quânticos exóticos, como férmions de Weyl [115], efeito

Hall quântico anômalo e estados de isolante de áxion [13, 116–118]. A Figura 2.8(a) e a Figura 2.8(b) apresentam um resultado de ARPES medido próximo ao centro da zona de Brillouin revelando o cone de Dirac com a abertura de um *gap*, como uma consequência da ordem antiferromagnética [12]. As curvas de distribuição de energia (Figura 2.8(b)) revelam um *gap* de energia em de aproximadamente 70 meV no ponto Γ que separa as partes superior e inferior do cone.

Enquanto o efeito Hall quântico corresponde à quantização da resistência Hall em múltiplos de h/e^2 (h é a constante de Planck e e a carga do elétron) em sistemas eletrônicos sob fortes campos magnéticos, o QAHE ocorre em materiais topológicos magnéticos devido à quebra espontânea da simetria de reversão temporal, desde que a energia de Fermi esteja posicionada dentro do *gap* topológico. A resistência Hall R_{yx} atinge valores quantizados, sem a necessidade de aplicação de campos magnéticos externos como mostra a Figura 2.8(c) [13]. Essa quantização se manifesta para tensões em torno de -200 V, condição em que o nível de Fermi é deslocado para dentro do *gap*. À medida que a tensão é aplicada, a resistência Hall R_{yx} atinge valores -1 ou $+1$ cada vez que o nível de Fermi se desloca devido a cada nível de elétron ou buraco. Os saltos na resistência Hall R_{yx} marcam os pontos onde a configuração magnética do material muda com a aplicação do campo magnético externo, em que as marcas coloridas no eixo horizontal marcam a localização das transições magnéticas.

Embora flakes de MnBi_2Te_4 obtidos por esfoliação mecânica tenham sido recentemente utilizados na realização de isolantes de Chern [119], isolantes de áxion [120] e efeito Hall quântico anômalo [121], essa abordagem apresenta limitações claras, incluindo dificuldade no controle de dopagem e espessura, falta de uniformidade, dificuldade na integração de grandes áreas no desenvolvimento de dispositivos, escalabilidade limitada, susceptibilidade à contaminação e reprodutibilidade. Já o crescimento via MBE é uma das técnicas mais utilizadas para o crescimento de materiais de alta qualidade com propriedades físicas bem controladas. No entanto, o crescimento de MnBi_2Te_4 permanece desafiador devido a falhas de empilhamento e à formação de fases secundárias (Bi, Mn)Te [122–127]. Apenas alguns grupos cresceram MnBi_2Te_4 por MBE [108, 128–132]. A maioria desses trabalhos usam como substrato o BaF_2 [108, 122] e $\text{Si}(111)$ [108, 129] para entender os efeitos das fases ricas e pobres em Mn em $\text{Si}(111)$ [133] e BaF_2 [122]. No entanto, alguns crescimentos foram realizados em safira(0001) [134], $\text{SrTiO}_3(111)$ [124], $\text{GaAs}(111)\text{B}$ [135] para investigar o efeito Hall anômalo quantizado, e Al_2O_3 [136] para estudar comportamentos

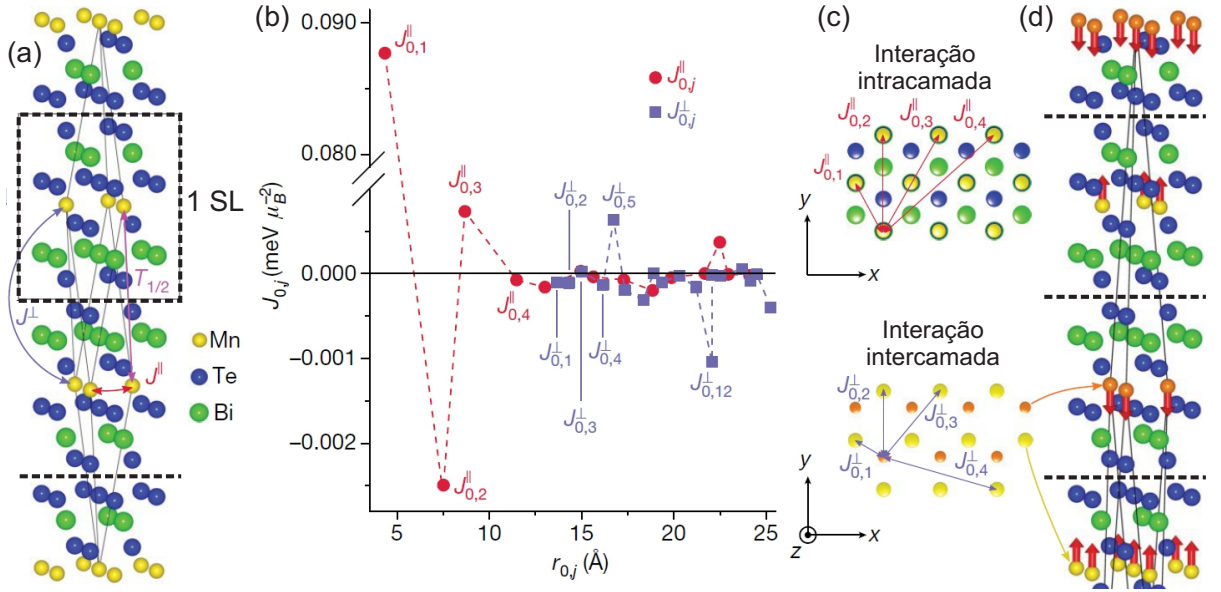


Figura 2.7 – (a) Estrutura do isolante topológico magnético MnBi_2Te_4 , cuja camada sétupla é indicada por um retângulo tracejado e separadas por uma reta tracejada. (b) Constantes de troca J^{\parallel} e J^{\perp} calculadas para as interações dos pares intracamadas (círculos vermelhos) e intercamadas (quadrados azuis claros) em função da distância Mn–Mn, respectivamente. (c) Representação da vista superior das interações magnéticas intracamada e intercamada e (d) visualização geral da estrutura antiferromagnética do MnBi_2Te_4 . As retas tracejadas indicam a interação de van der Waals que agrupam as SLs. Fonte: adaptado de [12].

magnéticos dependentes da concentração de Mn. Esses trabalhos possuem em comum o uso de duas células de efusão contendo Bi_2Te_3 e MnTe ou três células de efusão independentes contendo Te, Bi e Mn. O primeiro basicamente controla a pressão equivalente do feixe entre Bi_2Te_3 e MnTe . O último, como o MnBi_2Te_4 é sensível à razão de fluxo Bi:Mn, fornecem o ajuste da estequiometria do MnBi_2Te_4 , controlando cada fonte individualmente. Algumas abordagens podem seguir uma rotina mais complexa envolvendo o crescimento e o recozimento de uma camada inicial de Bi_2Te_3 [135].

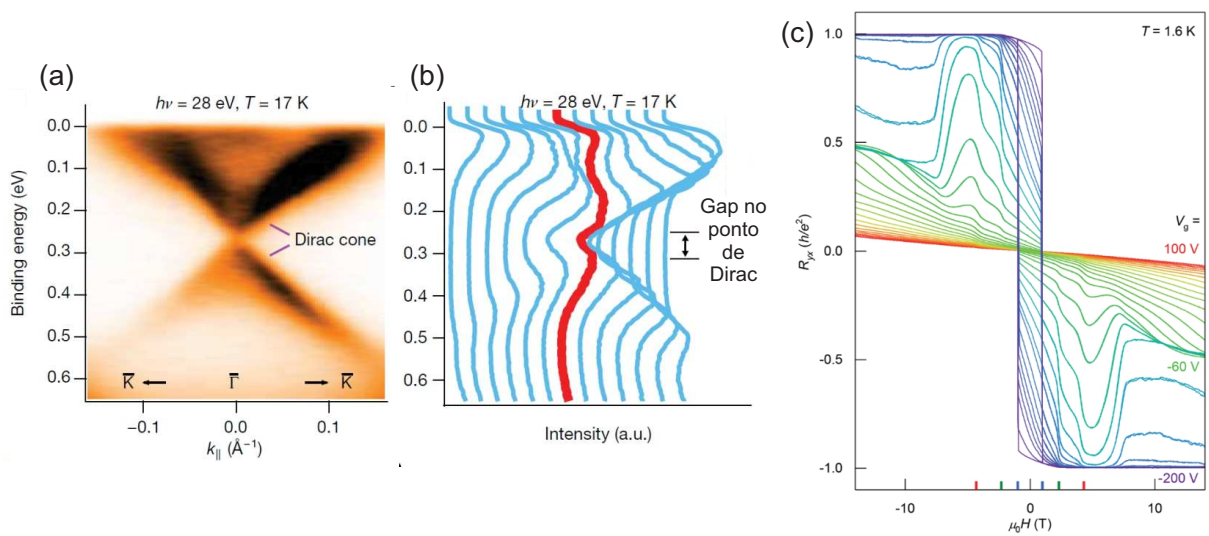


Figura 2.8 – (a) Dispersão de banda tipo cone de Dirac próximo ao ponto Γ na zona de Brillouin do isolante topológico magnético MnBi_2Te_4 e (b) as curvas de distribuição de energia do resultado em (a). Fonte: adaptado de [12]. (c) Resistência Hall R_{yx} em função do campo magnético e aplicação de diferentes valores de tensão (passos de 10 V) para uma estrutura de *flakes* com 5 SLs de MnBi_2Te_4 . Todas as medidas adquiridas a $T = 1,6$ K. As marcas coloridas no eixo horizontal indicam a localização de transições magnéticas. Fonte: adaptado de [13].

3 Breve revisão das técnicas experimentais utilizadas

3.1 Epitaxia por feixe molecular - MBE

A epitaxia por feixe molecular (MBE) é uma técnica de crescimento epitaxial que se destaca por sua alta reprodutibilidade e versatilidade, permitindo a obtenção de filmes com excelente qualidade cristalina, controle preciso da espessura, composição das ligas e dopagem [14].

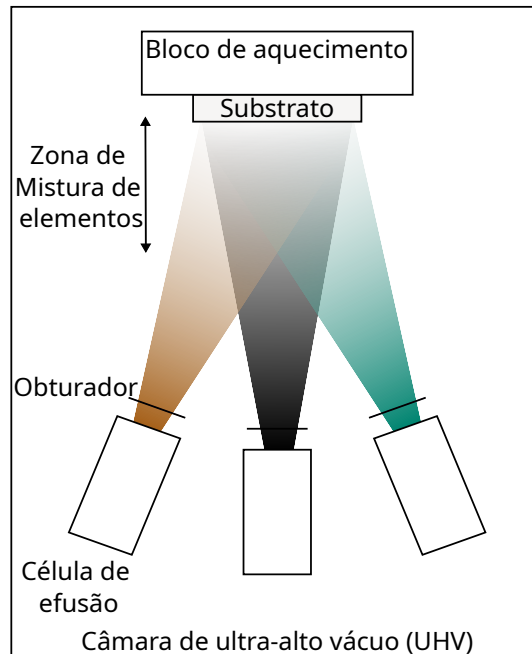


Figura 3.1 – Ilustração das partes fundamentais de um sistema MBE. Fonte: autoria própria.

O sistema de MBE consiste essencialmente em uma câmara de ultra-alto vácuo (10^{-8} – 10^{-12} Torr) onde feixes moleculares são gerados por células de efusão térmica. A utilização simultânea de múltiplas células permite a formação de ligas ternárias complexas ou uma dopagem controlada do filme durante o crescimento. Como ilustra a Figura 3.1, os feixes moleculares provenientes das diferentes células se misturam e depositam sobre um substrato arbitrário aquecido. Nesse sistema, os materiais evaporados apresentam um caminho livre médio significativamente maior que a distância entre as fontes e o

substrato. O uso de obturadores permite interromper instantaneamente o fluxo atômico, possibilitando a fabricação de heteroestruturas com interfaces abruptas e controle atômico da espessura.

O processo de crescimento, ilustrado na Figura 3.2, envolve uma sequência de eventos superficiais complexos. Os átomos incidentes difundem-se pela superfície até encontrarem sítios de maior estabilidade, onde podem ser incorporados à rede cristalina ou formar novos núcleos de crescimento. Alguns átomos podem desorver e retornar à câmara de vácuo, enquanto os já incorporados podem sofrer processos de interdifusão.

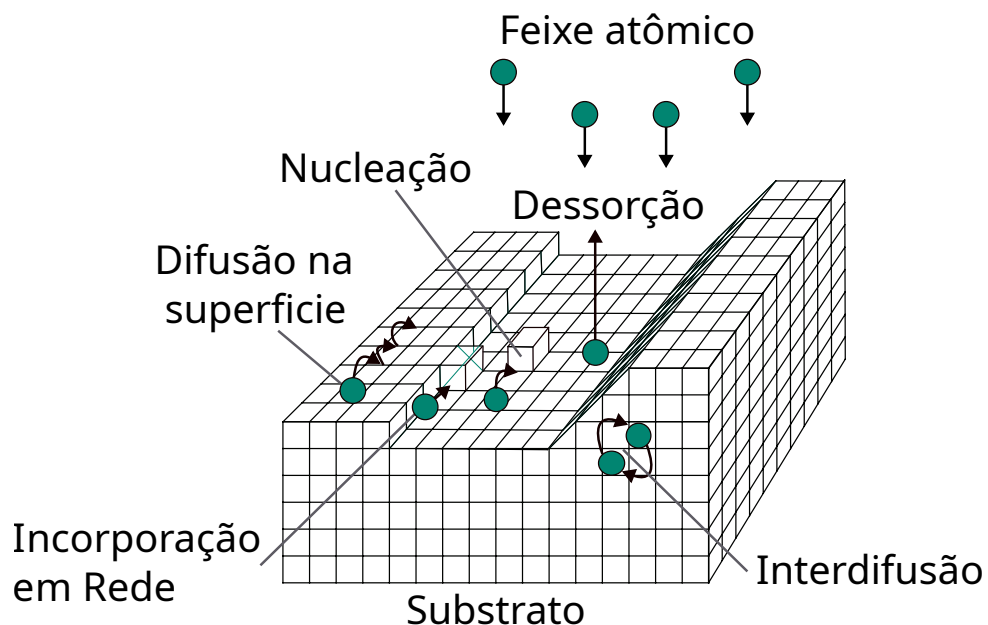


Figura 3.2 – Dinâmica de crescimento ilustrando os processos que ocorrem na superfície durante o crescimento via MBE. Fonte: Adaptado de [14].

Os tipos de crescimento usuais são conhecidos como Frank-Van der Merwe, Stranski-Krastanov e Volmer-Weber. O crescimento Frank-Van der Merwe (Figura 3.3(a)) ocorre quando o material depositado forma monocamadas atômicas sequenciais sobre o substrato. Este modo característico de sistemas com excelente correspondência de parâmetro de rede acontece quando a energia de ligação entre os átomos depositados e o substrato supera a energia de coesão do material depositado. Um exemplo paradigmático é o crescimento de GaAs, AlGaAs e InGaAs em substratos de GaAs ou de InGaAs (abaixo de sua espessura crítica). O modo Stranski-Krastanov (Figura 3.3(b)) apresenta um comportamento híbrido, iniciando com crescimento bidimensional que, após algumas monocamadas, transiciona para formação de ilhas tridimensionais devido ao acúmulo de tensão elástica causada pelo descasamento entre os parâmetros de rede entre o filme crescido e o

substrato [14]. Por último, o crescimento Volmer-Weber (Figura 3.3(c)) é dominado pela formação imediata de ilhas tridimensionais, característico de sistemas com alta energia de coesão e significativa incompatibilidade de parâmetro de rede entre o material depositado e o substrato.

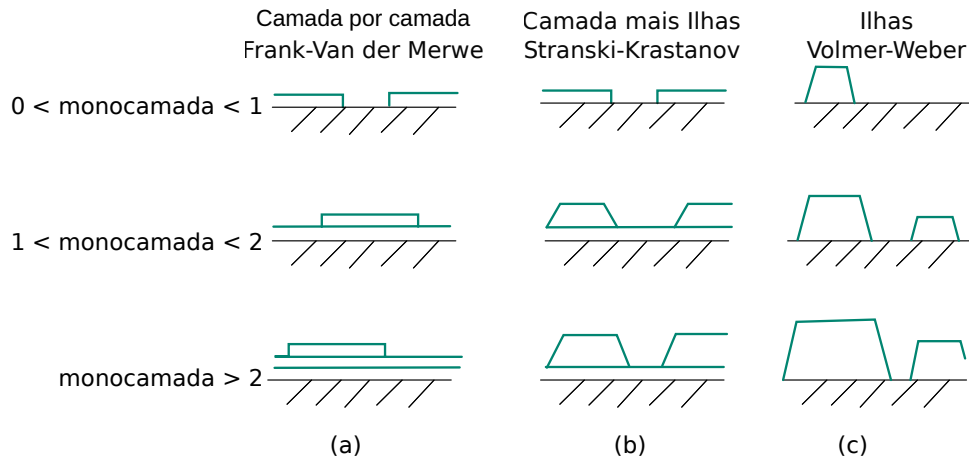


Figura 3.3 – Principais modos de crescimento epitaxial: (a) Frank-Van der Merwe (crescimento camada por camada); (b) Stranski-Krastanov (crescimento misto); (c) Volmer-Weber (crescimento por ilhas tridimensionais). Fonte: Adaptado de [14].

3.1.1 Configuração experimental: epitaxia por feixe molecular

As estruturas crescidas nesta tese foram produzidos utilizando a técnica de epitaxia de feixe molecular (*molecular beam epitaxy* - MBE). O sistema de MBE foi inteiramente construído no Departamento de Física da UFV (sistema *home-made*) dedicado a semicondutores do grupo II-VI (materiais baseado em Te). Os substratos foram fixados no porta-amostras de molibdênio empregando uma mistura eutética de $\text{Ga}_{0,75}\text{-In}_{0,25}$. Para garantir a fixação, dependendo do tamanho do substrato utilizado, utilizou-se duas garras de molibdênio que cobriam parcialmente a superfície do substrato, deixando intencionalmente uma descontinuidade (degrau) no filme, o que permitiu a medição da espessura por perfilometria óptica, em alguns casos. No entanto, dependendo da rugosidade da amostra, medidas usando a técnica de reflectometria de raios X (XRR) foi aplicada para mensurar a espessura da amostra. As quatro células de efusão disponíveis possuem os seguintes materiais policristalinos de alta pureza: CdTe, Te, Bi_2Te_3 e Mn.

3.2 Difração de Raios-X

3.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X de alta resolução - HRXRD

A Difração de Raios X de alta resolução (HRXRD) é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterização de materiais. Baseia-se no estudo da radiação espalhada pela matéria ao ser incidida por radiação de energia no espectro de raios-X. Como o espaçamento interatômico é da ordem do comprimento de onda dos raios-X, dezenas de nanômetros, interferência construtiva ou destrutiva podem ocorrer em diferentes direções das ondas espalhadas. Quando o sólido é cristalino, os átomos estão arranados de maneira altamente ordenada em uma rede tridimensional. Essa periodicidade faz com que a interferência construtiva ocorra em direções específicas formando um padrão característico de pontos brilhantes conhecido como padrão de difração.

A periodicidade dos átomos em sólidos cristalinos resulta na formação de planos específicos dentro da estrutura. Cada plano pode ser identificado por um conjunto de três números inteiros (hkl), conhecidos como índices de Miller. Esses índices são utilizados para descrever a orientação e a posição de um plano dentro da rede cristalina. Uma família de planos, denotada por {hkl}, inclui todos os planos (hkl) que são equivalentes por simetria dentro do cristal. De maneira análoga, uma direção no cristal, representada por [hkl], também pertence a uma família de direções simetricamente equivalentes. Essas relações entre direções e planos podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2 – Notação de Miller para planos e direções cristalográficas.

Categoria	Plano	Direção
Família	{hkl}	⟨hkl⟩
Único	(hkl)	[hkl]

3.2.1.1 Estrutura cristalina

Estrutura cristalina é um arranjo de átomos que se repete ao longo das três direções do espaço. Sólidos que não apresentam essa periodicidade são chamados amorfos. Essas direções são definidas pelos três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 da rede real, cujos módulos correspondem ao parâmetro de rede. O vetor da rede real tem a forma:

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (3.1)$$

Em que n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Essa estrutura pode definir os quatorze tipos de células conhecidas como células de Bravais, e podem ser agrupadas em sete simetrias cristalinas distintas. A Figura 3.4 representa um plano cristalino definido pelos índices h , k e l . Dessa forma, d_{hkl} é a distância interplanar de uma família de planos cristalinos definidos pelos índices de Miller. Para um cristal de rede cúbica, tem-se a equação 3.2 [137]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

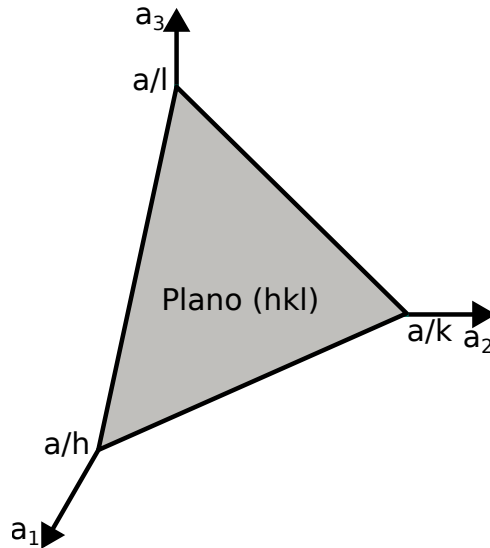


Figura 3.4 – Ilustração de um plano definido pelos índices de Miller em uma célula unitária com simetria cúbica.

3.2.1.2 Espaço recíproco

Inicialmente, precisa-se construir os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 . Os eixos do espaço recíproco são definidos como:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (3.3)$$

Os vetores definidos em 3.3 são ortogonais aos vetores $n_1\mathbf{a}_1$, $n_2\mathbf{a}_2$ e $n_3\mathbf{a}_3$, ou seja:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (3.4)$$

Pontos no espaço recíproco são mapeados pelo vetor:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3. \quad (3.5)$$

O vetor 3.5 é conhecido como vetor da rede recíproca e apresenta as seguintes propriedades [15]: (i) Cada vetor da rede recíproca \mathbf{G}_{hkl} é perpendicular ao plano (hkl) correspondente à rede direta; (ii) A magnitude de um vetor da rede recíproca $|\mathbf{G}_{hkl}|$ é igual ao inverso da distância entre planos d_{hkl} consecutivos ($|\mathbf{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$, convenção de física do estado sólido). Essas propriedades estão ilustradas na Figura 3.5.

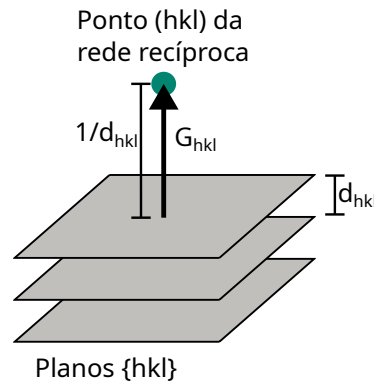


Figura 3.5 – Relação entre os planos da rede direta e a rede recíproca. A família de planos $\{hkl\}$, com distância interplanar d_{hkl} , é representada pelo vetor \mathbf{G}_{hkl} na rede recíproca. Este vetor é perpendicular aos planos e seu módulo é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar. Adaptado de [15].

3.2.1.3 Lei de Bragg

A difração de Bragg foi proposta pela primeira vez em 1913 por William Henry Bragg e seu filho Lawrence Bragg. Uma radiação coerente e monocromática de comprimento de onda definido incide sobre planos cristalinos e sofre espalhamento especular, como ilustrado na Figura 3.6.

Quando a diferença de caminho (representado em verde na Figura 3.6 entre raios de luz que são espalhados por diferentes planos é múltipla de um comprimento de onda, tem-se a interferência construtiva. Usando-se trigonometria básica, pode-se mostrar que:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta). \quad (3.6)$$

Em que θ é o ângulo em que a radiação incide no cristal, e n é um número natural, sendo a ordem da difração associada ao conjunto de planos com espaçamento interplanar d_{hkl} .

$$d = \frac{d_{hkl}}{n} \quad (3.7)$$

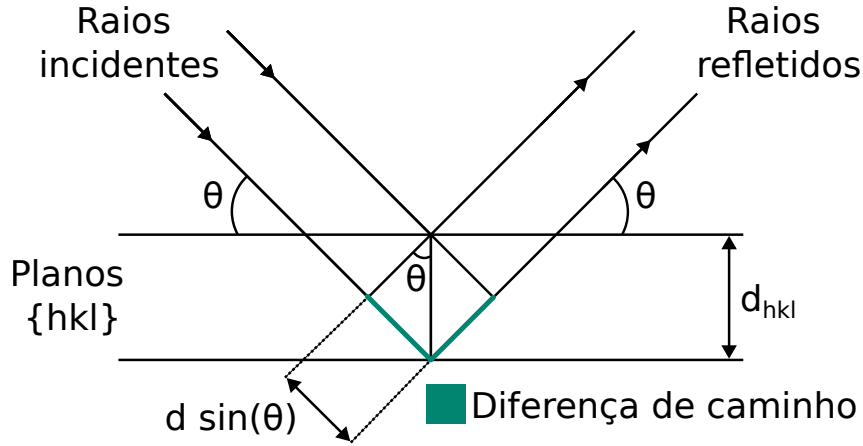


Figura 3.6 – Ilustração do espalhamento de raios-X por planos cristalinos paralelos $\{hkl\}$, separados por uma distância d_{hkl} . A diferença de caminho óptico (destacada em verde) entre os raios incidentes e refletidos por planos subsequentes é dada por $2d_{hkl} \sin \theta$. A condição para interferência construtiva (Lei de Bragg) é $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$.

Substituindo-se (3.7) em (3.6), tem-se:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}). \quad (3.8)$$

Apesar da lei de Bragg ser representada bidimensionalmente, o fenômeno de espalhamento é tridimensional e pode ser interpretado como vetores de onda. Assumindo que o espalhamento seja completamente elástico, um vetor de onda incidente \mathbf{K}_0 é difratado em um vetor de onda \mathbf{K} de mesmo módulo, ambos iguais a $2\pi/\lambda$. Logo, o vetor de espalhamento tem módulo $\frac{4\pi \sin(\theta_{hkl})}{\lambda}$ que, segundo a equação 3.8, permite mostrar a seguinte relação:

$$|\mathbf{K} - \mathbf{K}_0| = \frac{4\pi \sin(\theta_{hkl})}{\lambda} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = |\mathbf{G}_{hkl}| \quad (3.9)$$

Dessa forma, identifica-se que a condição para interferência construtiva é dada por uma forma vetorial da lei de Bragg:

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{G}_{hkl}. \quad (3.10)$$

Em uma medida de difração de raios X, o vetor de espalhamento é controlado precisamente e é usado para sondar o espaço recíproco de diferentes formas. A Figura 3.7 esquematiza como é feita uma medida de difração de raios-X em um filme de CdTe(100) sobre GaAs(100). Os pontos pretos correspondem à rede recíproca do GaAs(100) e os vermelhos à do CdTe(100). O vetor de espalhamento $\mathbf{K} - \mathbf{K}_0$ varre o espaço recíproco e obtém a condição para interferência construtiva quando o vetor de espalhamento tem o

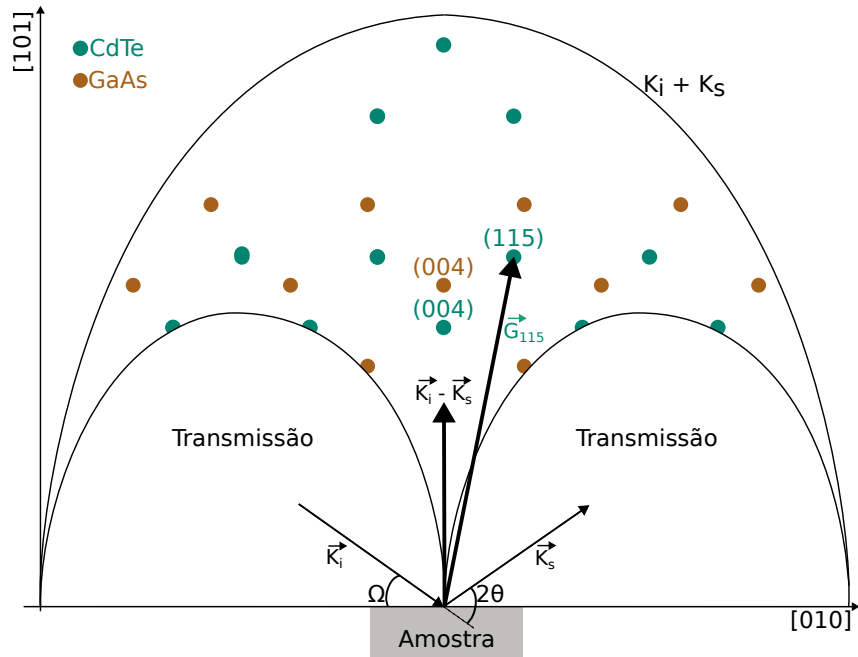


Figura 3.7 – Ilustração do corte do espaço recíproco para um filme relaxado de CdTe(001) crescido sobre GaAs(001). As setas ilustram como varreduras combinadas dos ângulos ω e 2θ permitindo sondar diferentes regiões do mapa.

mesmo módulo, direção e sentido do vetor da rede recíproca \mathbf{G}_{hkl} . Existem alguns tipos de medidas características feitas com difração de raios-X como descrito abaixo e ilustrado na Figura 3.8.

1. **Rocking curve:** trata-se de uma varredura com módulo do vetor de espalhamento constante. A largura à meia altura do pico (FWHM) está relacionada com a qualidade cristalina do material. Menores FWHM estão ligadas a melhor qualidade cristalográfica (Figura 3.8(a)).
2. **2Theta-Omega:** na medida, a direção e o sentido do vetor de espalhamento são mantidos fixos, enquanto se altera apenas o seu módulo. A posição do pico pode ser usada para calcular o parâmetro de rede. Essa varredura pode ser simétrica (Figura 3.8(b)) ou assimétrica (Figura 3.8(c)), dependendo das reflexões mapeadas.
3. **Mapa de Espaço Recíproco (RSM):** varredura combinada dos casos anteriores que mapeia uma região do espaço recíproco, fornecendo informações sobre tensão, relaxação e qualidade do cristal (Figura 3.8(b)).

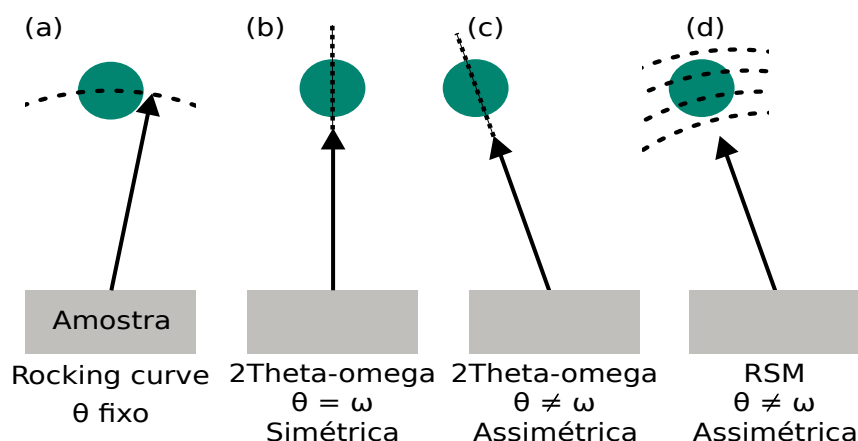


Figura 3.8 – Ilustração dos modos de varredura comuns usando a difração de alta resolução. (a) Curva de Rocking (ω -varredura), (b) varredura simétrica (2θ - ω), (c) varredura assimétrica e (d) mapa do espaço recíproco de uma reflexão assimétrica.

3.2.2 Configuração experimental: difração de raios-X de alta resolução

As medidas de difração de raios-X de alta resolução (HRXRD, do inglês *High-Resolution X-Ray Diffraction*) e reflectometria de raios X (XRR, do inglês *X-Ray Reflectivity*) foram realizadas utilizando um sistema Bruker D8 DISCOVER equipado com uma fonte de Cu-K α ($\lambda = 1.540\,56\text{ \AA}$) e um monocromador Ge(220) de dois cristais.

3.3 Microscopia de Força Atômica

3.3.1 Caracterização de superfície por microscopia de Força Atômica - AFM

A técnica de microscopia de força atômica (do inglês, *atomic force microscopy* - AFM) permite gerar imagens topográficas a partir de forças intermoleculares entre a estrutura e uma sonda. Enquanto o STM (Microscópio de Tunelamento de Varredura) depende que a estruturas sejam condutoras, o AFM pode ser usado também em amostras isolantes. Em vez da corrente de tunelamento usada no STM, no AFM, a interação entre a ponta e a estrutura é utilizada.

A interação entre a ponta e a superfície da estrutura pode ser atrativa ou repulsiva. O potencial que descreve essa dependência é o potencial de Lennard-Jones, que tem a seguinte forma:

$$V(z) = \frac{A}{z^{12}} - \frac{B}{z^6}. \quad (3.11)$$

Em que A e B são constantes e z é a distância entre a ponta e a superfície da estrutura. Uma aproximação da ponta para a superfície da estrutura é governada por forças de van der Waals, que tendem a zero para longas distâncias e se intensificam para regiões mais próximas. Um laser é incidido sobre o *cantilever* e é refletido sobre um fotodetector. Alterações mínimas no detector podem ser medidas e usadas para aumentar ou diminuir a distância z . Um sistema de leitura faz a ponta percorrer uma determinada região da superfície da estrutura linha por linha. A ilustração da Figura 3.9 apresenta o princípio de funcionamento da técnica. Para valores de z menores, a força passa a ser repulsiva devido à superposição da nuvem eletrônica da ponta e superfície da estrutura, sendo uma consequência direta do princípio da exclusão de Pauli.

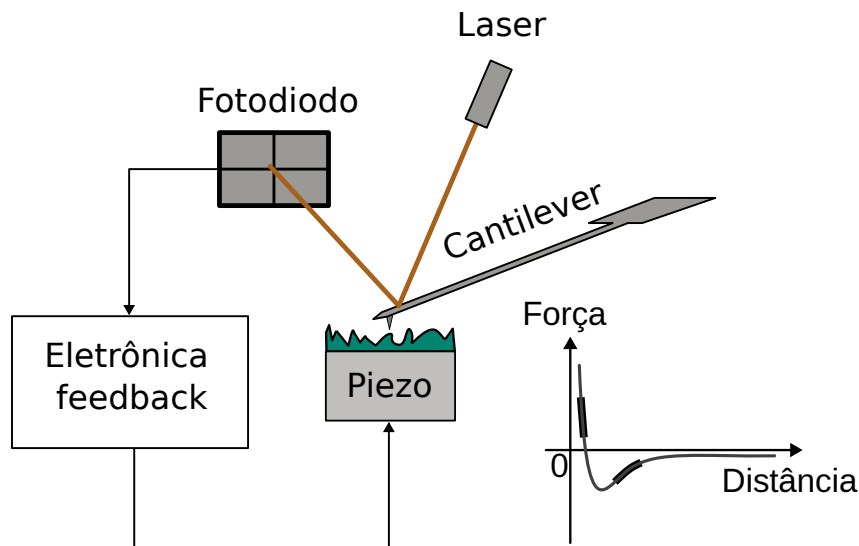


Figura 3.9 – Diagrama de princípio de operação do microscópio de força atômica (AFM). Uma ponta afiada na extremidade de uma *cantilever* mapeia a superfície da estrutura. As interações entre a ponta e a superfície (forças atômicas) causam a deflexão do *cantilever*, que é monitorada por um sistema de detecção a laser. Um sistema de *feedback* ajusta a altura da ponta para manter a interação constante, gerando um mapa topográfico tridimensional.

As medidas de AFM podem ser divididas em três modos principais:

1. **Modo contato:** a ponta fica constantemente em contato com a amostra, operando na região correspondente a forças repulsivas. Esse modo tem a desvantagem de exigir superfícies muito rígidas e intensificar o desgaste da ponta.
2. **Modo não contato:** nesse modo, o cantilever oscila em uma frequência próxima à frequência de ressonância. Não agride a superfície da estrutura estudada devido à operação em força de van der Waals sem interação direta com a superfície, mas

fornece perda de resolução. O *cantilever* pode ser modelado como um oscilador harmônico amortecido e forçado. Os parâmetros da oscilação sofrem mudanças conforme a interação varia devido à mudança na interação da ponta com a superfície.

3. **Modo contato intermitente:** Muito similar ao modo não contato, mas a distância de interação é menor, fazendo a ponta interagir com a superfície. Fornece imagens detalhadas sem precisar interagir lateralmente com a amostra.

3.3.2 Configuração experimental: microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica foi realizada em um equipamento FlexAFM (Nanosurf) equipado com um scanner de 100 μm operando no modo semicontato.

3.4 Caracterização eletrônica por microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura

3.4.1 Microscopia de tunelamento por varredura - STM

O microscópio de tunelamento por varredura (STM, do inglês *scanning tunneling microscope*) foi desenvolvido em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer nos Laboratórios IBM de Zurique, constituindo a primeira técnica capaz de obter imagens em tempo real e em escala atômica de superfícies condutoras ou semicondutoras [138, 139]. O princípio de operação baseia-se no uso de uma ponteira metálica extremamente fina – geralmente fabricada de tungstênio (W) ou liga de platina-írio (Pt-Ir) – que é aproximada da superfície da amostra a uma distância da ordem de subnanômetros. Durante a varredura, uma diferença de potencial é aplicada entre a ponteira e a amostra, permitindo o tunelamento de elétrons através do vácuo que as separa. A corrente de tunelamento resultante é extremamente sensível à distância entre a ponteira e a superfície, sendo utilizada tanto para imageamento quanto para controle de posicionamento por meio de um sistema de *feedback* de alta precisão.

O princípio físico baseia-se no estabelecimento de uma corrente de tunelamento entre uma ponta metálica afiada e a amostra de interesse. Para compreender os conceitos fundamentais do tunelamento quântico neste sistema, o conjunto ponta-amostra pode ser

modelado como uma barreira retangular unidimensional de altura V_0 , conforme ilustrado na Figura 3.10.

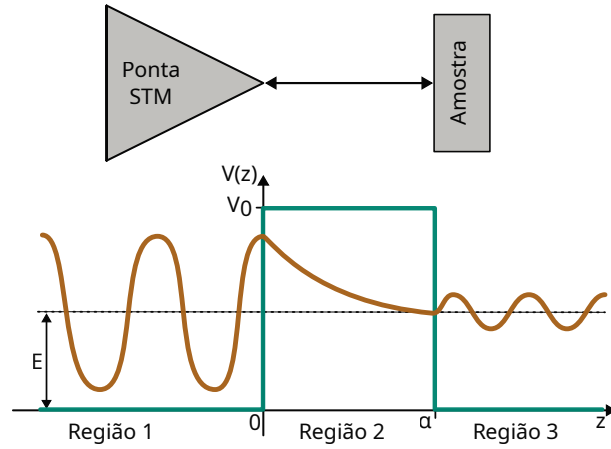


Figura 3.10 – O funcionamento do STM pode ser modelado de forma simplificada como um poço de potencial quadrado, em que a ponta do STM (região 1) permite que elétrons tunelarem até a amostra (região 3), passando por uma barreira de potencial na região 2. Nessa região, a energia potencial V_0 é maior que a energia dos elétrons E , criando uma barreira que os elétrons conseguem atravessar por efeito túnel, permitindo assim a operação do microscópio. Adaptado de [16].

Neste modelo, tanto a ponta quanto a amostra são representadas por regiões com potencial igual a zero, em que os elétrons podem se propagar como partículas que não interagem entre si, enquanto a barreira de potencial simboliza o espaço entre a amostra e a ponta. Quando a energia dos elétrons E é menor que a altura da barreira V_0 ($E < V_0$), pode ocorrer o fenômeno de tunelamento quântico, já que a probabilidade disso ocorrer não é nula, permitindo que os elétrons atravessem a barreira mesmo sem energia suficiente para superá-la classicamente. Ao solucionar a equação de Schrödinger independente do tempo (como feito em [140], $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$, para as três regiões da Figura 3.10 (Região 1: $E = 0$, Região 2: $E < V_0$, Região 3: $E = 0$), pode-se mostrar que cada uma das soluções é uma combinação linear do movimento para ambas as direções:

$$\begin{aligned}\psi_1(z) &= Ae^{i\beta z} + Be^{-i\beta z}, & z \leq 0 \\ \psi_{11}(z) &= Ce^{\kappa z} + De^{-\kappa z}, & 0 \leq z \leq a \\ \psi_{111}(z) &= Fe^{i\beta z} + Ge^{-i\beta z}, & z \geq a\end{aligned}$$

Sendo os coeficientes A , B , C , D e F determinados pelas condições de contorno e o fato de que a função de onda deve ser contínua, assim como sua derivada. $G = 0$, já que a partícula, por definição, se movimenta da esquerda para a direita. E $\beta = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

enquanto $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$, em que m é a massa do elétron, V_0 é a altura da barreira de potencial, E é a energia do elétron ($E < V_0$) e \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$). A fração (T) de partículas na barreira que é transmitida pode ser calculada pela razão F/A . A probabilidade de tunelamento através de uma barreira de potencial é dada por:

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \left\{ 1 + \frac{V_0^2 \sinh^2(\kappa a)}{4E(V_0 - E)} \right\}^{-1}. \quad (3.12)$$

Em que a é a largura da barreira. No limite em que $\kappa a \gg 1$, a expressão se simplifica para:

$$T \approx \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a}. \quad (3.13)$$

A equação 3.13 demonstra que a probabilidade de tunelamento depende criticamente da largura da barreira (a). O decaimento exponencial da função de onda nesta barreira é o princípio fundamental de operação do STM, pois permite o controle preciso da distância ponta-amostra com precisão de fração de angstrom na altura, pois uma variação de apenas 1 Å gera uma mudança de uma ordem de magnitude na corrente de tunelamento. Lateralmente, a resolução depende da ponta e chega a resolução atômica para uma ponta terminada em um átomo, possibilitando não apenas imageamento atômico.

3.4.2 Espectroscopia de tunelamento por varredura - STS

Dependendo da polaridade da tensão aplicada, a direção da corrente de tunelamento pode ser alterada. Essa propriedade pode ser usada pela técnica de STS (do inglês, *scanning tunneling spectroscopy*) para sondar a densidade de estados localizada (LDOS) da estrutura. A corrente de tunelamento pode ser calculada por meio da teoria de perturbação independente do tempo [141–143] tal que:

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F^S - eV + \epsilon) - f(E_F^T + \epsilon)] \rho_T(E_F^T + \epsilon) \rho_S(E_F^S - eV + \epsilon) |M|^2 d\epsilon. \quad (3.14)$$

Em que: $I(V)$ é a corrente de tunelamento em função da tensão aplicada V , ρ é a densidade local de estados, $f(E)$ é a função de Fermi-Dirac, E_F é a energia de Fermi, ρ_t , ρ_s é a densidade de estados da ponta e estrutura, $|M|^2$ é o elemento de matriz de tunelamento através da barreira e ϵ é a energia de integração relativa a E_F .

Já que $k_B T \approx 0.025$ eV, pois o experimento é realizado em temperatura ambiente e aproximando-se a distribuição de Fermi-Dirac para uma função degrau, pode-se obter a seguinte relação:

$$I(V) \propto \int_0^{eV} \rho_T(E_F^T + \epsilon) \rho_S(E_F^S - eV + \epsilon) |M|^2 d\epsilon. \quad (3.15)$$

Segundo a teoria de Bardeen, é possível mostrar que $|M|^2$ é independente da diferença de energia dos dois lados da barreira, tal que $|M|^2 \propto e^{-2\kappa a}$, o que é exatamente o fator exponencial que relaciona a distância a entre a ponta e a amostra. Sabendo-se que é possível encontrar uma ponta que tenha a LDOS relativamente constante, ρ_t pode ser tratado como constante e retirado da integral. Resulta-se, portanto, na corrente de tunelamento:

$$I(V) \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_F^S - eV + \epsilon) d\epsilon. \quad (3.16)$$

Como a corrente de tunelamento é fortemente correlacionada com a LDOS, as estruturas podem mostrar uma resposta da densidade de estados mesmo no estado de STM:

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=V_{\text{bias}}} \propto \text{LDOS}_{\text{sample}}(E_F^S). \quad (3.17)$$

Então, a medida de STS é realizada posicionando a ponta na região de interesse, com uma distância entre a amostra e a ponta que permita o tunelamento. O sistema de *feedback* é desligado e uma varredura de tensão de $-V$ a $+V$ é realizada.

A Figura 3.11 mostra o diagrama esquemático do princípio do STS, utilizando-se como exemplo uma estrutura semicondutora. A ponta é metálica e a amostra é semicondutora, sem nenhum potencial aplicado (Figura 3.11(a)). A corrente de tunelamento líquida é nula (Figura 3.11(a)), uma vez que a quantidade de elétrons que tunelam da ponta para a amostra é igual à que tunela da amostra para a ponta. Na Figura 3.11(b), com $V < 0$, os elétrons dos estados ocupados da amostra com energia maior que E_F^T e menor que E_F^S podem gerar uma corrente mensurável, que pode ser usada para estimar a LDOS da amostra nessa faixa de energia. Analogamente, na Figura 3.11(c), com $V > 0$, o potencial aplicado faz com que a energia de Fermi da ponta E_F^T se eleve, permitindo o tunelamento dos elétrons da ponta para os estados não ocupados da estrutura, possibilitando-se a análise da LDOS para a banda de condução. O E_g pode ser estimado como o tamanho do platô no diagrama, como representado na Figura 3.11.

A estrutura eletrônica para condutores, semicondutores e isolantes, assim como as características das curvas I - V e dI/dV de cada um dos materiais, são ilustrados na Figura 3.12.

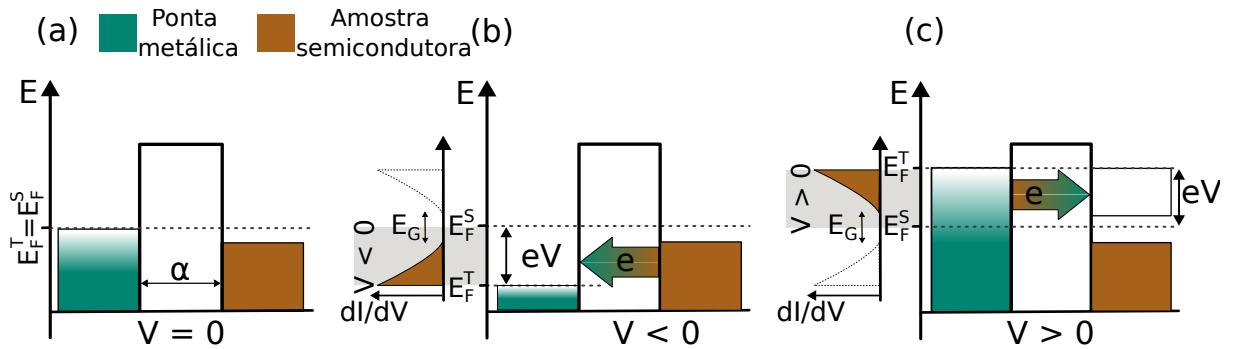


Figura 3.11 – Diagrama esquemático do princípio do STS. Configuração experimental envolvendo uma ponta metálica e uma amostra semicondutora para $V = 0$ (a), (b) $V < 0$ em que os elétrons tunelam da amostra para a ponta. (c) $V > 0$, em que elétrons podem tunelar do eletrodo metálico para os estados vazios da amostra. A condutância diferencial dI/dV é proporcional à LDOS da amostra, permitindo a extração do *gap* de energia (E_G).

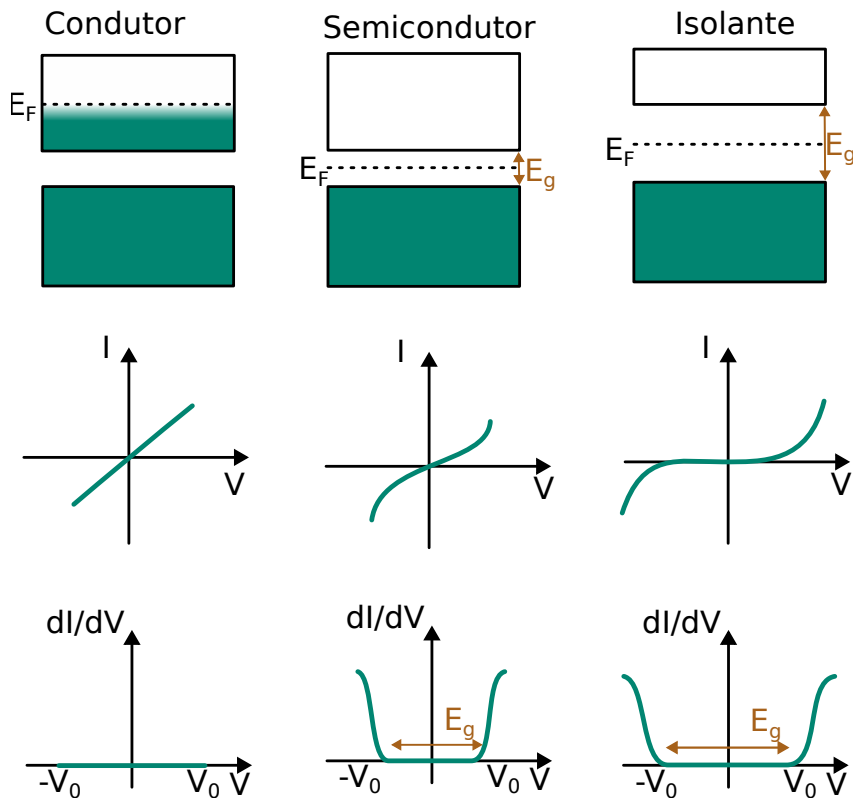


Figura 3.12 – Estrutura eletrônica e correspondentes sinais I - V e dI/dV para condutores, semicondutores e isolantes. A região com $V > 0$ corresponde à banda de condução, enquanto para $V < 0$ corresponde à banda de valência. O zero delimita a energia de Fermi E_F .

Em um condutor, a energia de Fermi localiza-se dentro da banda de condução. A curva $I-V$ apresenta comportamento aproximadamente linear, e a LDOS é uma constante. Para semicondutores não dopados, a energia de Fermi está no meio do gap , que é a distância entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução. A curva $I-V$ pode ser derivada para obtenção da LDOS, e o valor de E_G pode ser determinado entre a banda de valência e a banda de condução. No caso de um isolante, a situação é análoga à do semicondutor, porém com um gap maior. Entretanto, se o E_G for suficientemente grande, a amostra não conduz e a realização da medida torna-se inviável na prática. A Figura 3.13 mostra a curva dI/dV para semicondutores não dopados (Figura 3.13(a)), dopados do tipo p (Figura 3.13(b)) e dopados do tipo n (Figura 3.13(c)). Para semicondutores do tipo p a E_F , dada por $V = 0$, situa-se próxima à banda de valência, já para o tipo n, próxima à banda de condução.

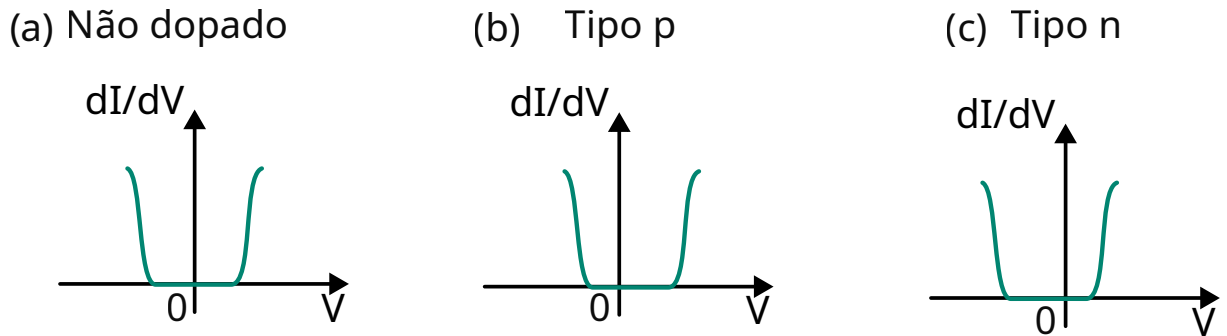


Figura 3.13 – Curva dI/dV mostrando a LDOS de um material não dopado (a), dopado tipo p (b) e dopado tipo n (c), em que é ilustrado o deslocamento de E_F correspondente a $V = 0$.

3.4.3 Configuração experimental: microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura (STM e STS)

As medidas de transporte elétrico realizados neste trabalho foram realizadas em colaboração à Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG. Para prevenir oxidação superficial durante os experimentos de STS, as amostras foram recobertas com uma camada de aproximadamente 25 nm de telúrio (Te) após o crescimento do filme. O revestimento foi realizado com a amostra resfriada abaixo de 40 °C. Imediatamente antes das análises por microscopia de tunelamento por varredura (STM) e espectroscopia (STS), as amostras foram exfoliadas em vácuo ultra-alto (*ultra-high vacuum* - UHV) para remoção controlada da camada protetora. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Minas

Gerais utilizando um sistema Omicron-VT operando em temperatura ambiente em um ambiente de pressão de 10^{-10} mbar. Todas as imagens de STM foram adquiridas usando pontas fabricadas de tungstênio no modo de corrente constante. Para medidas de STS, um amplificador lock-in foi usado para obter diretamente curvas de condutância diferencial. Para correlacionar a densidade local de estados (LDOS) com a topografia, foram obtidos espectros STS em grade. A área de interesse foi inicialmente imageada por STM, seguido pela aquisição de espectros dI/dV em pontos (x,y) com o laço de realimentação desativado.

3.5 Transporte elétrico

Em 1879, durante seus estudos de doutorado, Edwin H. Hall demonstrou experimentalmente que portadores de carga em movimento no interior de um condutor metálico, como o cobre, sofrem uma deflexão quando submetidos a um campo magnético externo. Esse desvio lateral resulta no acúmulo de cargas nas bordas do material e dá origem a um campo elétrico transversal. Tal fenômeno ficou conhecido como efeito Hall e possui ampla relevância, desde a identificação do tipo de portador majoritário até a investigação de regimes quânticos de transporte eletrônico [144–146].

A Figura 3.14 ilustra o efeito Hall clássico em uma barra condutora. Um campo elétrico longitudinal $\vec{E} = E_x \hat{x}$ é aplicado de modo a estabelecer uma corrente elétrica ao longo do eixo x , enquanto um campo magnético uniforme $\vec{B} = B_z \hat{z}$ é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. Na presença desse campo magnético, os portadores de carga em movimento experimentam a força magnética de Lorentz, o que provoca sua deflexão e conseqüentemente acúmulo de cargas nas bordas do material. Como resultado, surge um campo elétrico transversal \vec{E}_H orientado ao longo do eixo y . Com a aplicação simultânea dos campos elétrico e magnético, os portadores ficam sujeitos a duas forças na direção transversal: a força elétrica \vec{F}_E , associada ao campo de Hall, e a força magnética \vec{F}_B , resultante da interação entre a velocidade dos portadores e o campo magnético. Essas forças são expressas, respectivamente, por

$$\vec{F}_E = q \vec{E}, \quad (3.18)$$

$$\vec{F}_B = q (\vec{v} \times \vec{B}), \quad (3.19)$$

em que q representa a carga do portador e \vec{v} sua velocidade de deriva.

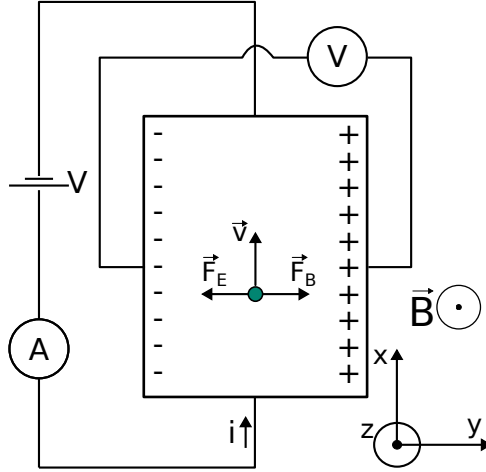


Figura 3.14 – Ilustração do efeito Hall clássico. Uma corrente elétrica I_x atravessa um material condutor sob a ação de um campo magnético perpendicular \vec{B}_z . A deflexão dos portadores de carga devido à força de Lorentz provoca o acúmulo de cargas nas bordas da amostra e o surgimento de uma tensão transversal, conhecida como tensão de Hall (V_H), cujo sinal fornece informação sobre o tipo de portador majoritário.

A densidade de corrente elétrica \vec{J} pode ser escrita como

$$\vec{J} = nq\vec{v}, \quad (3.20)$$

em que n é a densidade de portadores de carga. Após um regime inicial, é estabelecido uma condição de equilíbrio dinâmico na qual as forças elétrica e magnética na direção transversal se compensam, resultando na ausência de corrente ao longo do eixo y , isto é, $J_y = 0$. Nessa condição, obtém-se a relação

$$E_y = \frac{J_x B_z}{nq}. \quad (3.21)$$

Da Eq. (3.20), tem-se explicitamente $J_x = nqv_x$. Impondo a condição de equilíbrio transversal, na qual os módulos das forças elétrica e magnética se igualam ($F_E = F_B$), obtém-se

$$qE_y = qv_x B_z \quad \Rightarrow \quad E_y = v_x B_z. \quad (3.22)$$

Substituindo a expressão para v_x , resulta

$$E_y = \frac{J_x B_z}{nq}. \quad (3.23)$$

Considerando que a corrente elétrica total é dada por $I = J_x A$, onde A representa a área da seção transversal da amostra, a expressão acima pode ser reescrita como

$$E_y = \frac{I B_z}{nqA}. \quad (3.24)$$

Para uma geometria retangular, a área da seção transversal pode ser escrita como $A = Ld$, sendo d a espessura da amostra. Além disso, o campo elétrico transversal relaciona-se com a tensão de Hall por $E_y = E_H = V_H/d$. Dessa forma, a densidade de portadores é dada por

$$n = \frac{IB_z}{qdV_H}. \quad (3.25)$$

A partir da Eq. (3.24) e da relação entre o campo de Hall e a tensão transversal, pode-se definir a resistência Hall R_{xy} como

$$R_{xy} = \frac{V_H}{I} = \frac{R_H B_z}{d}. \quad (3.26)$$

Define-se, então, o coeficiente de Hall R_H como

$$R_H = \frac{1}{nq}. \quad (3.27)$$

Assim, a partir de medidas do efeito Hall é possível determinar tanto a densidade de portadores de carga quanto o seu tipo: portadores negativos (elétrons) quando $q < 0$ e portadores positivos (buracos) quando $q > 0$, sendo essa distinção diretamente associada ao sinal da tensão de Hall medida experimentalmente.

3.5.1 Configuração experimental: medidas de transporte elétrico

As medidas de transporte elétrico realizados neste trabalho foram realizadas em colaboração à Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. A configuração do PPMS (do inglês, physical property measurement system) utilizada neste trabalho é ilustrada esquematicamente na Figura 3.15.

Para medidas de magnetotransporte, contatos elétricos na geometria van der Pauw foram soldados utilizando gotículas de índio. Este procedimento foi realizado utilizando uma placa aquecida a 180°C por 2 min para garantir que a difusão ocorra através das camadas. As medidas foram realizadas utilizando o sistema de medição de propriedades físicas (PPMS) da Quantum Design, equipado com um sistema supercondutor resfriado a hélio com campo magnético de até 9 T que opera em uma ampla faixa de temperatura de 1.9 K a 400 K. Uma técnica padrão de quatro pontas com *lock-in* AC e corrente de excitação constante de $10\ \mu\text{A}$ foi empregada nas medidas.

Para medidas em baixa temperatura, o controle de temperatura é realizado por meio de aquecedores e um trocador de calor com gás hélio. Um eletroímã supercondutor, composto por bobinas de nióbio-titânio (NbTi), possibilita a aplicação de campos

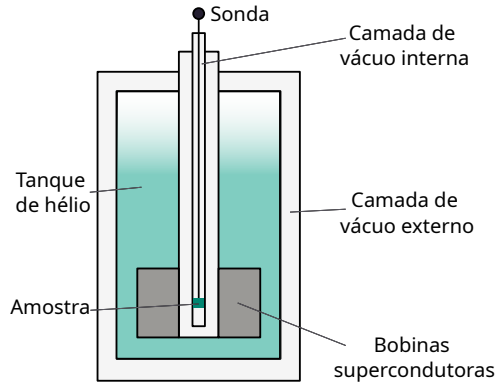


Figura 3.15 – Ilustração simplificado do sistema de medição PPMS. São destacados os principais componentes: a sonda de inserção, o criostato principal, o eletroímã supercondutor e os controladores de temperatura e campo. Este equipamento é utilizado para medidas de transporte elétrico (como efeito Hall e magnetorresistência) em condições de baixa temperatura e alto campo magnético.

magnéticos de até $\pm 9\text{T}$, considerando o sistema utilizado para as medidas desta tese. Medidas elétricas de alta precisão, como resistividade e efeito Hall, foram realizadas utilizando a opção de transporte elétrico, que utiliza um *lock-in* para detectar sinais fracos em meio a ruído.

3.6 Espectroscopia Raman

Embora uma descrição quântica da espectroscopia Raman seja necessária para abordar de forma completa o espalhamento inelástico de luz, a teoria macroscópica clássica para o espalhamento Raman [147] é suficiente para abordar os resultados discutidos nesta tese. Para um guia da descrição quântica do efeito Raman, pode-se iniciar consultando a referência [147].

Uma onda eletromagnética interage com a nuvem eletrônica do material, induzindo um momento de dipolo. Em particular, considerando-se um campo elétrico macroscópico da radiação incidente, cuja forma é dada por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (3.28)$$

O material descrito por um tensor de susceptibilidade elétrica χ , interage com essa radiação incidente, o que induz uma polarização vetorial no meio tal que:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (3.29)$$

O meio material sendo um cristal, a oscilação da estrutura (frequências) serão os modos normais de vibração do cristal, já que há a interação do campo elétrico incidente com os fônons da rede. Portanto, a susceptibilidade será modulada pelas vibrações da rede cristalina. A vibração quantizada da rede (fônon) pode ser representada por um deslocamento atômico:

$$Q(\vec{r}, t) = Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega t). \quad (3.30)$$

Em que Ω é a frequência vibracional, tipicamente muito menor que a frequência da radiação incidente ($\Omega \ll \omega_i$). Assumindo-se oscilações atômicas de pequena amplitude, pode-se expandir o tensor de susceptibilidade em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio $Q = 0$:

$$\chi_{ij}(Q) = \chi_{ij}^{(0)} + \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q(\vec{r}, t) + \dots \quad (3.31)$$

Na Eq. 3.31, $\chi_{ij}^{(0)}$ representa a susceptibilidade elétrica do meio em equilíbrio, enquanto o termo $\left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ define o tensor de Raman R_{ij} associado ao modo vibracional. Assim, a polarização induzida pode ser reescrita como:

$$P_i(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(0)} E_j(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \sum_j R_{ij} Q(\vec{r}, t) E_j(\vec{r}, t). \quad (3.32)$$

O primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh (elástico), enquanto o segundo gera componentes de polarização com frequências deslocadas de $\omega_i \pm \Omega$, caracterizando o espalhamento Raman [148]. A Figura 3.16 representa o espalhamento Raileigh com mesma energia que a radiação incidente. Aplicando-se a identidade trigonométrica do produto de cossenos, obtêm-se:

$$P_i(\vec{r}, t) = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_j R_{ij} Q_0 E_{0,j} \left[\cos\left((\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega)t \right) + \cos\left((\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega)t \right) \right]. \quad (3.33)$$

As oscilações da polarização induzida \vec{P} atuam como fontes de radiação eletromagnética secundária, originando as ondas espalhadas. A componente espalhada pode apresentar frequências distintas em relação à da luz incidente ω_i , de acordo com a interação com os fônons: a frequência reduzida $\omega_i - \Omega$ corresponde ao processo Stokes, que tem energia ligeiramente menor que a da onda incidente (devido à condição $\omega_i \gg \Omega$ e à relação de de Broglie). Enquanto isso, a frequência aumentada $\omega_i + \Omega$ — e, conseqüentemente, a energia maior — corresponde ao processo Anti-Stokes, conforme ilustrado na Figura 3.16.

A intensidade relativa das linhas Stokes e Anti-Stokes depende da população dos fônons em cada estado. Como os fônons em estados excitados são menos prováveis do que

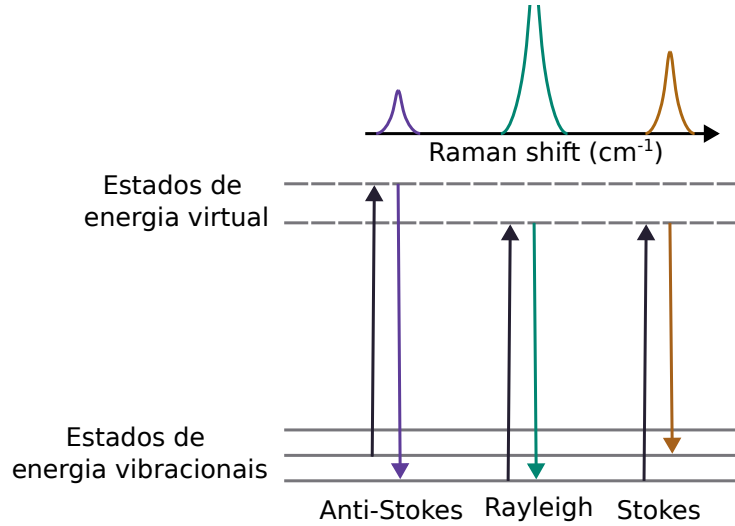


Figura 3.16 – Diagrama de níveis de energia ilustrando os processos de espalhamento de luz: Rayleigh (elástico), Stokes e anti-Stokes. Na parte superior, espectro Raman típico mostrando a intensidade em função do deslocamento Raman (Raman *shift*) (cm^{-1}), com os picos correspondentes aos processos indicados logo abaixo.

no estado fundamental, a intensidade da linha Anti-Stokes é tipicamente menor que a da Stokes, fato ilustrado no topo da Figura 3.16. O deslocamento Raman (Raman *shift*) é definido pela diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada, correspondendo à energia dos modos vibracionais do cristal. Por essa razão, os espectros Raman são usualmente representados como intensidade em função do deslocamento Raman, expresso em unidades de número de onda (cm^{-1}).

A polarização da luz espalhada é determinada pela direção de \vec{P} , a qual depende da polarização incidente \vec{e}_i e do tensor de Raman R_{ij} . Assim, a amplitude do campo espalhado detectado em uma polarização espalhada de análise \vec{e}_s será dada por $A \propto \vec{e}_s^T \mathbf{R} \vec{e}_i$. Portanto, a intensidade Raman não ressonante dependerá da simetria do cristal:

$$I \propto |\vec{e}_s^T \mathbf{R} \vec{e}_i|^2. \quad (3.34)$$

O tensor Raman para um cristal de blenda de zinco pode ser demonstrado a partir da teoria de grupo, usando-se a análise de simetria de tensores. Utilizando-se os eixos cristalográficos $[110]$, $[1\bar{1}0]$ e $[001]$, o tensor Raman para modos ópticos de fônons assume uma forma específica [149]. A componente necessária para o presente trabalho tem a seguinte forma:

$$R_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Para calcular a dependência da intensidade do fonon longitudinal (LO) da estrutura blenda de zinco na simetria dada [149], usa-se:

$$I(\alpha) \propto \left| \begin{bmatrix} \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2. \quad (3.35)$$

3.6.1 Configuração experimental: espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um sistema InVia Renishaw equipado com laser de argônio (514.5 nm) e objetiva 50X. Para as medições de Raman polarizado com resolução angular, a polarização da luz incidente foi mantida fixa, enquanto amostra foi rotacionada. Neste trabalho, utilizou-se a notação de Porto convencional dada por $k_i(e_i, e_s)k_s$, em que k_i e k_s representam as direções da radiação incidente e espalhada e e_i e e_s denotam as polarizações incidente e espalhada, respectivamente.

A amostra no sistema de coordenadas experimental é ilustrada na Figura 4.2. A direção de clivagem [110] do GaAs paralela é a direção da polarização do laser incidente. Portanto, a base usada foi $X = [1\bar{1}0]$, $Y = [110]$ e $Z = [001]$. Seguindo-se o padrão usual para regras de seleção de espalhamento Raman polarizado em retroespalhamento [149] para cristais blenda de zinco, as medições foram realizadas utilizando GaAs(001) como referência, em que $e_i \parallel e_s$ ou $e_i \perp e_s$. Portanto, usando-se a geometria de retroespalhamento, a configuração da medida experimental será dada por:

- Configuração $Z(X, X)\bar{Z}$ (polarização paralela);
- Configuração $Z(X, Y)\bar{Z}$ (polarização cruzada).

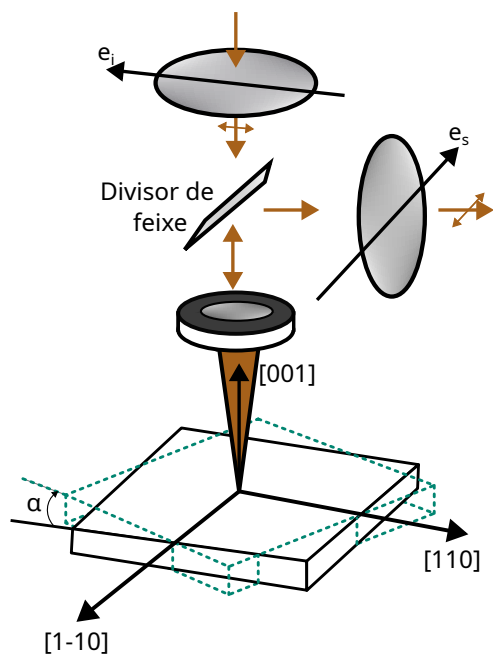


Figura 3.17 – Ilustração do sistema de medidas de Raman polarizado. A geometria experimental de retroespalhamento, os eixos de referência para cristais (001) com estrutura cubica, e as direções de polarização da luz (e_i = incidente, e_s = coletada).

4 Resultados da epitaxia convencional: crescimento de CdTe

4.1 Objetivos

Objetiva-se estudar o crescimento de filmes finos de CdTe sobre GaAs(001) para integrar às membranas semicondutoras baseadas em heteroestruturas do grupo III-V. As propriedades de filmes finos de CdTe crescidos por MBE sobre heteroestruturas do grupo III-V foram estudadas antes e depois da liberação da membrana. De forma similar, investiga-se também a fabricação de heteroestruturas de CdTe(111)/ Si(111) utilizando a tecnologia emergente de membranas de silício (SOI) assim como o processo de transferência dessas membranas para outros substratos hospedeiros.

4.2 Crescimento via epitaxia por feixe molecular e fabricação das membranas semicondutoras

4.2.1 Crescimento dos filmes finos de CdTe

As heteroestruturas baseadas no grupo III-V e II-VI foram crescidas utilizando dois sistemas MBE separados (desconectados). As heteroestruturas III-V foram crescidas em um MBE localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), enquanto os filmes de CdTe foram crescidos em um MBE home-made localizado no Departamento de Física da UFV.

A heteroestrutura III-V inicia com uma camada *buffer* de GaAs sobre um substrato de GaAs(001), seguido por uma camada sacrifício de AlAs de 40 nm e finalizada com uma tricamada tensionada de GaAs (5 nm), In_{0,2}Ga_{0,8}As (10 nm) e GaAs (5 nm). A camada sacrificial AlAs é crescida para ser removida por meio de corrosão química para liberação das camadas crescidas sobre ela.

Para o crescimento do CdTe, imediatamente antes do crescimento, os substratos de GaAs e as heteroestruturas III-V são submetidas a um processo de remoção de óxido nativo. O processo consiste da imersão em uma solução de HCl 3% por três minutos,

enxague em água deionizada e secagem com fluxo de nitrogênio. Após ser carregado na câmara principal do MBE II-VI, um processo de *annealing* é realizado e o crescimento é feito com temperatura do substrato mantida em 350 °C. Um conjunto inicial de filmes finos de CdTe(001) com espessuras de 50, 200 e 500 nm foram crescidos como amostras de referência em substratos rígidos de GaAs(001). E duas amostras de CdTe foram crescidas sobre a heteroestrutura III-V com espessuras de 50 nm. A escolha da orientação do CdTe na direção de crescimento (111) ou (001) a ser crescida pode ser induzida mudando-se a terminação superficial do substrato antes de começar o crescimento. Quando o *annealing* é conduzido imediatamente antes do crescimento é feito a 580 °C, a superfície pobre em terminações de As, enquanto para o *annealing* usando 500 °C deixa a superfície rica em As, o que acaba induzindo o crescimento do CdTe(001) ou CdTe(111).

4.2.2 Fabricação das membranas semicondutoras

4.2.2.1 Fabricação das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/GaAs/InGaAs/GaAs

A Figura 4.1(a) mostra a heteroestrutura completa crescida por MBE com a camada de CdTe no topo da heteroestrutura III-V. A Figura 4.1(a) mostra a heteroestrutura completa crescida por MBE com a camada de CdTe no topo da heteroestrutura III-V. As Figuras 4.1(b)-(d) representam esquematicamente o processo de produção de um padrão de estruturas circulares com fotorresista por intermédio da fotolitografia. Uma vez definidas as mesas por corrosão química, obtém-se a condição esquematizada na Figura 4.1(e). A aplicação de HF remove seletivamente a camada sacrificial de AlAs, fazendo com que as membranas se liguem novamente ao substrato de GaAs, conforme representado na Figura 4.1(f). Nesta etapa, mesas em forma de disco podem ser transferidas para outros substratos. A Figura 4.1(g) mostra uma imagem de microscopia óptica da membrana integrada CdTe/GaAs/InGaAs/GaAs, ilustrando o perfil lateral de duas áreas resultantes do processo.

A fotolitografia foi utilizada para a gravação de um padrão de círculos de 150 μm como mostra a imagem óptica da Figura 4.2(a). Uma corrosão vertical é conduzida utilizando uma solução de $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:2:10) com taxa de $1 \mu\text{m h}^{-1}$, como mostra a imagem inserida no canto inferior da Figura 4.2(a) e a Figura 4.2(b). A camada de sacrifício de AlAs foi removida seletivamente com HF 3%, como mostrado nas Figuras 4.2(c), 4.2(e) e 4.2(f), o que relaxa as membranas. As membranas podem ser transferidas

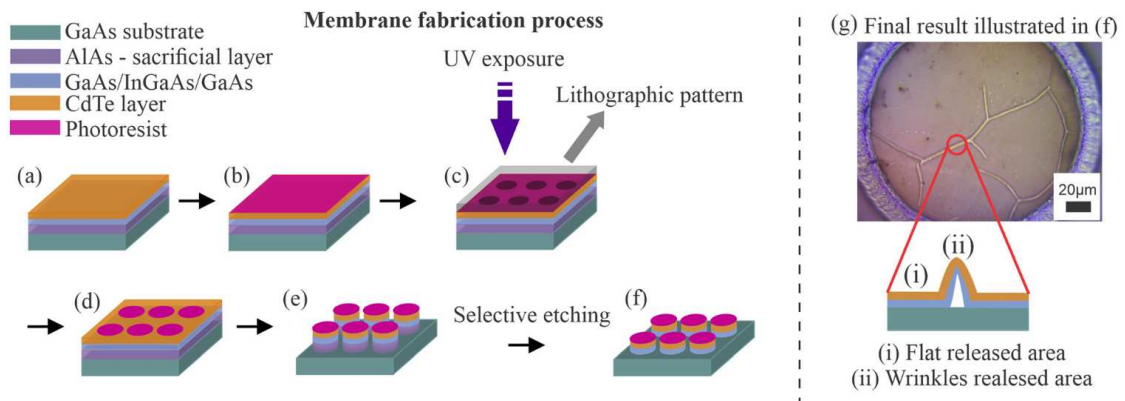


Figura 4.1 – Ilustração do processo de fabricação da membrana semicondutora. (a) Crescimento inicial da heteroestrutura de GaAs/AlAs/GaAs/InGaAs/GaAs usando MBE III-V e crescimento de filme fino de CdTe usando MBE II-VI. (b) e (c) ilustram o processo de aplicação do resiste na superfície e o padrão geométrico circular impresso na superfície da amostra, respectivamente. (d) Ilustração das áreas circulares protegidas com o resiste e (e) mostra a corrosão realizada na área sensibilizada com luz ultravioleta e (f) a remoção da camada de sacrifício (método úmido). (g) Imagem de microscópio óptico da membrana fabricada. Abaixo da imagem, há uma ilustração de duas áreas resultantes do processo.

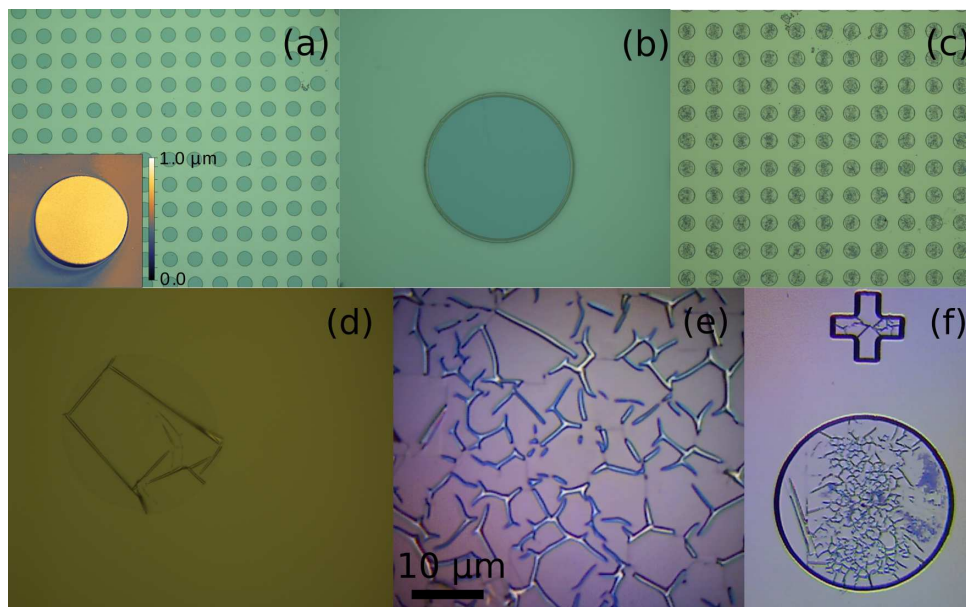


Figura 4.2 – (a) Fotolitografia realizada na amostra. A imagem inserida no canto inferior mostra uma medida feita com perfilômetro óptico da topografia de uma mesa após o processo de corrosão. (b) Imagem obtida com microscópio óptico. (c) Etapa após a corrosão da camada de sacrifício de AlAs usando HF 3%. (d) Membrana transferida para novo substrato hospedeiro de Si. (e) e (f) imagens de microscopia óptica evidenciando as rugosidades geradas.

como pode ser observado na Figura 4.2(d).

4.2.2.2 Fabricação das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/Si

Imediatamente antes do crescimento, o substrato de SOI(111) foi limpo usando procedimento RCA e imerso em uma solução de ácido fluorídrico (HF) a 2% por 2 minutos, em seguida, enxaguados em água deionizada e secos usando gás nitrogênio. O uso de HF remove o óxido nativo da superfície e produz uma superfície de crescimento passivada por hidrogênio. O substrato comercial de SOI(111) possui uma camada ativa de Si(111) com 2,5 μm sobre uma camada de óxido enterrado (Buried Oxide – BOX) de 2,0 μm , seguida por um wafer de suporte de Si(111). A amostra foi crescida usando a temperatura do substrato de $T_{sub} = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$. A amostra foi clivada em partes menores e para assegurar a comparabilidade dos filmes. Duas partes foram utilizadas para executar um processo de transferência para novos substratos hospedeiros: vidro e Si(001). A liberação da heteroestrutura CdTe(111)/Si(111) foi realizada por meio da remoção seletiva da camada BOX (SiO_2) utilizando HF 39%. Posteriormente, a amostra foi imersa em água deionizada, permitindo que a membrana se soltasse e flutuasse. A membrana flutuante foi então transferida para um novo substrato hospedeiro (vidro ou Si(001)). A ilustração do processo de transferência é mostrado na Figura 4.3.

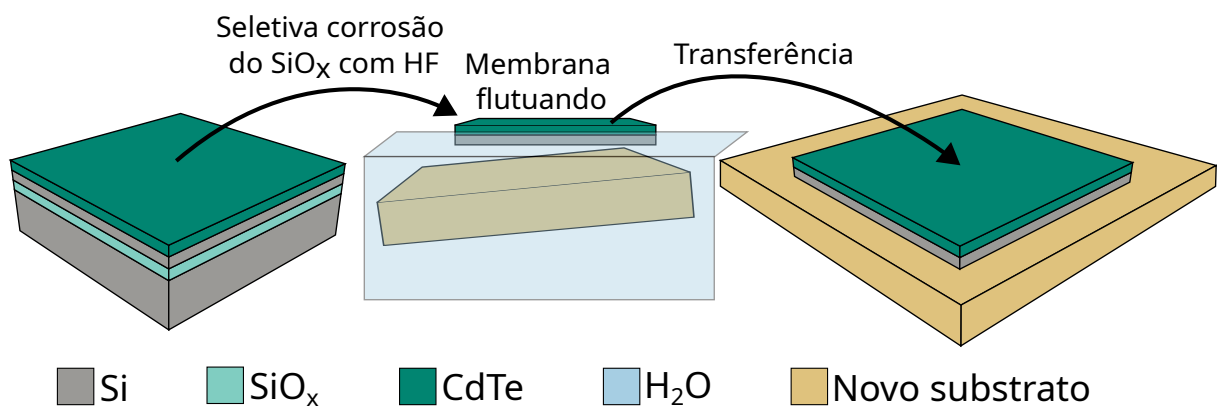


Figura 4.3 – Ilustração do processo de fabricação da membrana semicondutora com o crescimento inicial do CdTe sobre o SOI. Após a corrosão usando o HF, a amostra é mergulhada em água deionizada. Após flutuar, a transferência é realizada para um novo substrato.

4.3 Propriedades estruturais dos filmes finos de CdTe crescidos sobre um substrato rígido de GaAs(001)

A Figura 4.4(a), 4.4(b) e 4.4(c) mostram os resultados de HRXRD para as 3 amostras de referência crescidas em substratos de GaAs(001), com espessuras de 50, 200 e 500 nm, respectivamente. Não há nenhum sinal da reflexão CdTe(111) em torno de 23° para todas as amostras nem de nenhuma outra reflexão que indique que o material tem contribuição de outra orientação além da (001). Ambas as reflexões CdTe(004) e CdTe(002) são claramente observadas em nossas medições. No entanto, a reflexão (004) tem um fator de estrutura que é proporcional ao quadrado da soma dos fatores de espalhamento atômico individuais, o que origina um maior valor de fator de estrutura. Para os resultados das camadas de CdTe mais espessas (200 e 500 nm) mostradas na Figura 4.4(b) e 4.4(c), a intensidade aumenta naturalmente à medida que a espessura aumenta.

A Figura 4.4(d)-(h) mostram a espectroscopia Raman para essas 3 amostras. A Figura 4.4(d) mostra o resultado Raman não polarizado usual (linha preta) de um filme de CdTe de 50 nm [150]. Os picos Raman são medidos em 127 cm^{-1} e 144 cm^{-1} , correspondendo aos modos A_1 e $E(2)$ do telúrio, respectivamente. Adicionalmente, o modo do fonon óptico longitudinal (LO) do CdTe é observado em 166 cm^{-1} , enquanto os modos TO e LO do GaAs aparecem em 269 cm^{-1} e 290 cm^{-1} , respectivamente. As linhas azul e verde mostram a intensidade Raman para polarizações paralela e cruzada, respectivamente. Como esperado pela simetria da superfície (001) do tipo blenda de zinco [149], a polarização cruzada possui regra de seleção proibida, resultando em intensidade muito baixa. Utilizando-se esta regra de seleção para a polarização da luz incidente e espalhada, diagramas polares podem ser construídos usando a dependência angular da intensidade do fonon LO. A Figura 4.4(e) mostra os diagramas polares da intensidade do fonon LO experimental (círculos pretos) e calculada (linha vermelha) para o substrato de GaAs(001) usando a polarização paralela, usado como referência. Nos painéis (f-h) da mesma figura, os dados de CdTe foram coletados medindo a intensidade do modo LO do CdTe em três amostras com espessuras de 50, 200 e 500 nm. Para a amostra mais fina (Figura 4.4(f)), o perfil Raman difere do esperado para um cristal perfeito, com relaxação das regras de seleção, fazendo com que a intensidade não se anule completamente em ângulos múltiplos de 45° . Conforme a espessura do CdTe aumenta (Figuras 4.4(g) e (h)), o comportamento do gráfico polar se aproxima da situação ideal esperada, indicando que filmes mais

finos apresentam maior desorientação cristalina, que diminui com o aumento da espessura. À medida que a espessura do CdTe aumenta, a contribuição circular diminui. Este resultado pode indicar que, no início do crescimento, uma pequena fração do material depositado é nucleado na direção (111) (que deve apresentar uma forma no gráfico poloar circular [149]), mas é consistentemente suprimida para espessuras maiores de filme de CdTe. Sabe-se que o CdTe cresce sobre GaAs, preferencialmente com orientação (111) (superfície mais estável), uma vez que a energia de superfície do plano (111) é menor que a do plano (001) [151]. De fato, mesmo quando um substrato amorfo é utilizado, inicialmente uma camada policristalina é observada, mas para camadas mais espessas, a orientação (111) prevalece [152]. Por outro lado, a superposição da contribuição da simetria circular também pode ser causada pela alta densidade de discordâncias que surgem na interface devido à grande incompatibilidade de rede entre CdTe(001) e GaAs(001). Esses defeitos se propagam para a superfície e podem relaxar as regras de seleção Raman, induzindo a forma circular do fundo.

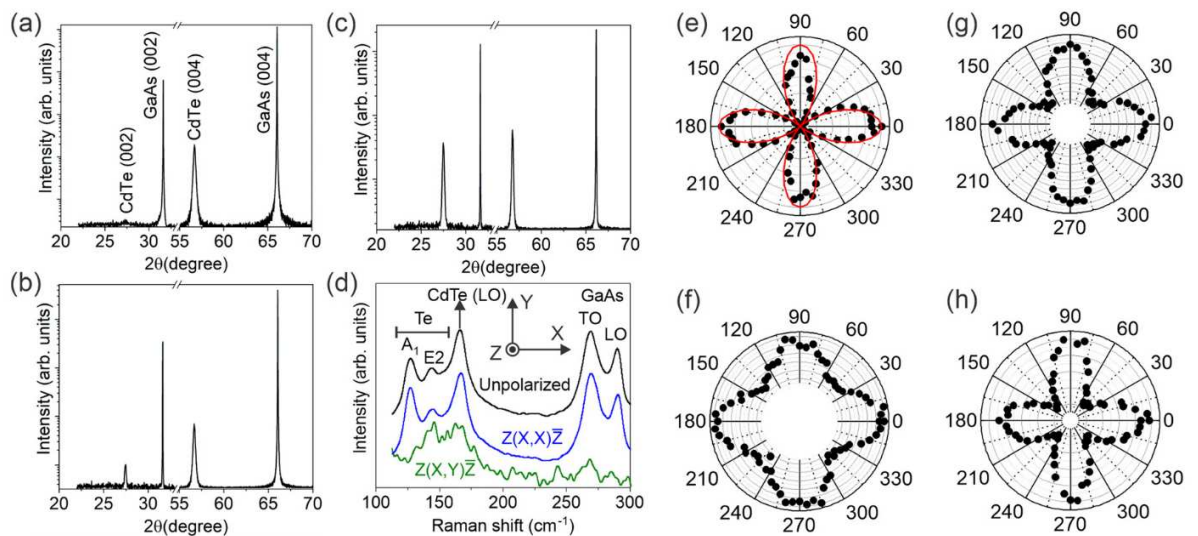


Figura 4.4 – Difração de raios-X de alta resolução de espectros Raman de filmes de CdTe crescido sobre GaAs(001). (a-c) HRXRD para filmes de CdTe com espessuras de (a) 50 nm, (b) 200 nm e (c) 500 nm. Observam-se apenas reflexões dos planos (002) e (004) do CdTe em todas as espessuras. (d) Espectros Raman não polarizados em geometria *backscattering* (linha preta) de um filme fino de CdTe (50 nm), usando polarização paralela (linha azul) e polarização cruzada (linha verde). (e) Gráficos polares dos dados experimentais Raman do substrato de GaAs(001) (círculos pretos) e calculados (linha vermelha), medidos em polarizações paralelas. Gráficos polares dos dados experimentais de Raman do CdTe(001) medidos em polarizações paralelas com espessuras de (f) 50 nm, (g) 200 nm e (h) 500 nm medido nas mesmas condições experimentais que em (e).

A Figura 4.5(a) exibe os mapas dos recíproco para duas dessas amostras, evidenciando que, para a camada mais fina (50 nm) amostra, há um alargamento muito maior. Medidas de rocking curve foram realizadas e são mostrados na Figura 4.5(b) evidenciando uma melhoria para o filme mais espesso (500 nm). A Figura 4.5(c) mostra o comparativo entre o FWHM dos RCs simétrico e assimétrico (CdTe(115)) para diferentes espessuras de filmes de CdTe, mostrando que a qualidade cristalina, relacionada a redução do FWHM, tem uma melhora significativa, tanto fora do plano, quanto no plano. Esse comportamento já é esperado para densidade de discordâncias na interface CdTe/GaAs, causada pelo grande descasamento de rede (14,7%) e também pode ser responsável pelo relaxamento da regra de seleção discutida nos resultados da espectroscopia Raman das Figuras 4.4(g)-(h).

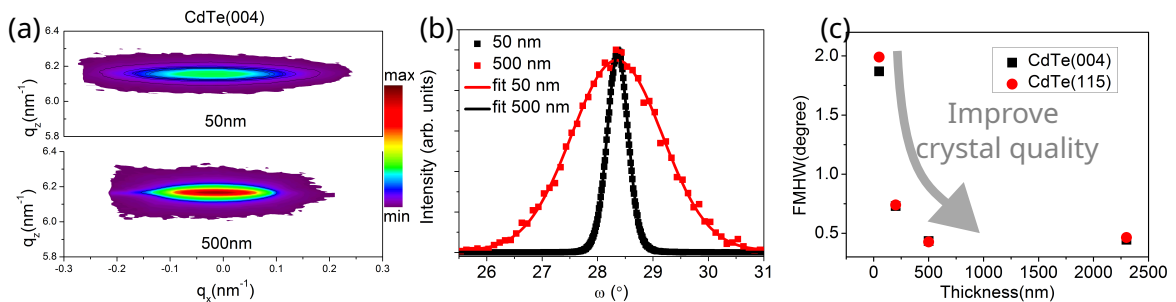


Figura 4.5 – (a) RSM do CdTe(004) para espessura de 50 nm e 500 nm. Os RC foram retirados de (a) e plotados em (b) evidenciando a diferença em FWHM e consequente qualidade cristalina. (c) FWHM retirada das reflexões simétricas e assimétricas como função da espessura dos filmes de CdTe para diferentes espessuras.

4.4 Propriedades estruturais das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/GaAs/InGaAs/GaAs

O controle das condições de crescimento discutidas na seção 4.3 permitiu obter camadas de CdTe(001) e (111) com 50 nm de espessura sobre a heteroestrutura III-V inicial.

A Figura 4.6(a) mostra o varredura simétrica ω - 2θ de HRXRD do CdTe(001), exibindo o pico (004) do substrato de GaAs em $2\theta \sim 66,04^\circ$ e o pico de Bragg (004) do CdTe em $2\theta \sim 56,51^\circ$. A FWHM da curva de *rocking*, inserida no centro do gráfico, indica uma concentração relativamente alta de defeitos. O pico de difração (004) do CdTe

está ligeiramente deslocado em relação ao valor de referência do material *bulk* na direção de menor ângulo 2θ , indicando a existência de uma pequena tensão residual compressiva (menos de 1%). A Figura 4.6(b) mostra o varredura simétrico $\omega-2\theta$ de HRXRD da camada de CdTe (111), exibindo o pico do substrato de GaAs (002) em $2\theta \sim 32,1^\circ$ e o pico de Bragg do CdTe (111) em torno de $2\theta \sim 23,71^\circ$. As franjas de oscilação de espessura finita em torno do pico de Bragg do CdTe (111) indicam uma alta qualidade cristalina e superfícies com baixa rugosidade. De fato, a FWHM da curva de rocking, mostrada no centro do gráfico, confirma uma densidade de defeitos estruturais muito menor quando comparada à camada de CdTe (001) da Figura 4.6(a).

As Figuras 4.6(c) e 4.6(d) mostram imagens HRSTEM sem tratamento em corte transversal da interface entre o CdTe e a amostra processada GaAs/InGaAs/GaAs (membrana CdTe/GaAs/InGaAs/GaAs). A interface nítida e bem definida é observada para ambas as orientações do CdTe como o esperado pelos resultados de HRXRD. A Figura 4.6(c) têm a membrana com orientação e o CdTe(001) para cima (que é a orientação de crescimento do filme), mantendo $[11\bar{2}]$ do CdTe e $[110]$ do GaAs alinhados. Nesta configuração, o descasamento destas duas direções é de apenas 0.7% [34, 153], permitindo-se o crescimento de filmes de maior qualidade como observado na Figura 4.6.

Os resultados apresentados exploram a possibilidade de fabricação de membranas de CdTe:GaAs/InGaAs/GaAs. A possibilidade de crescimento de CdTe (001) ou CdTe (111) diretamente em um sistema III-V transferível e flexível com alta qualidade cristalina e densidade de defeitos reduzida tornam a abordagem promissora acerca da fabricação de dispositivos híbridos com transferência de grande área. Uma vez que substratos mais óbvios (CdTe, CdS, entre outros) para o crescimento de semicondutores II-VI são caros e têm tamanhos limitados, o crescimento epitaxial de filmes finos de CdTe com alta qualidade cristalina usando substrato de GaAs (ou Si) ainda é um campo de pesquisa ativo, e a integração com membranas III-V abre uma clara oportunidade para novos dispositivos flexíveis de filmes finos.

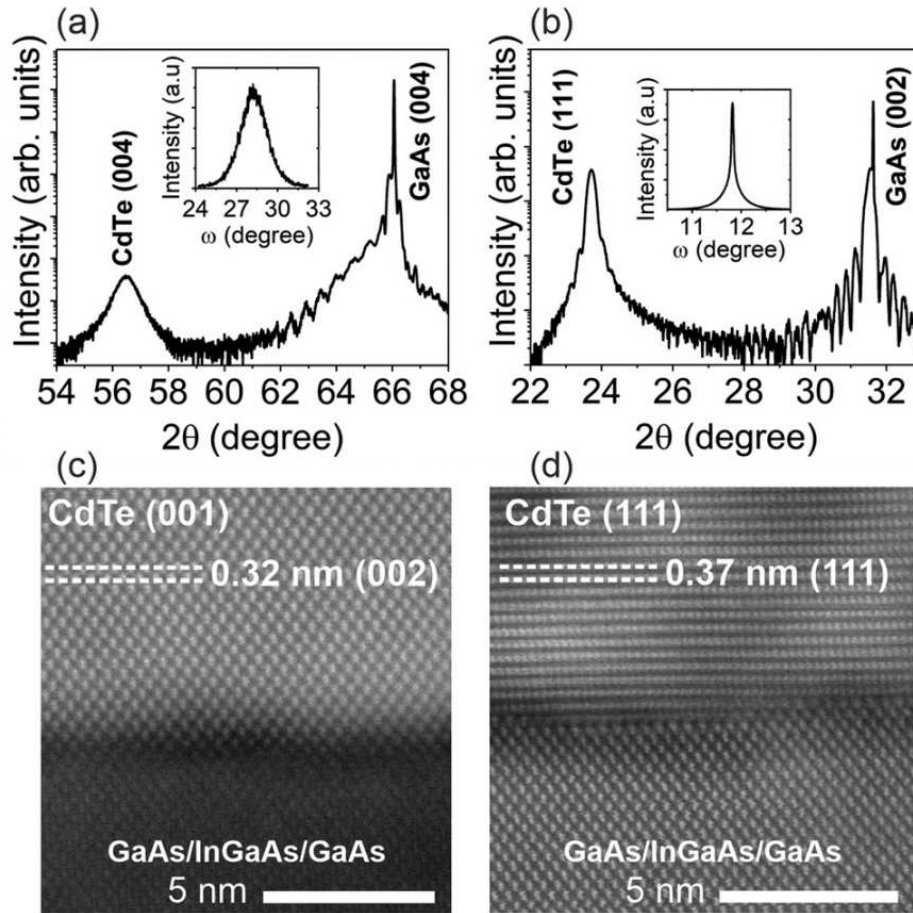


Figura 4.6 – Caracterização estrutural de filmes de CdTe de 50 nm sobre a heteroestrutura III-V. (a-b) Difração de raios-X de alta resolução para (a) CdTe(001) e (b) CdTe(111) não processados, crescidos sobre heteroestrutura III-V. (c-d) Imagens de STEM mostrando a interface entre (c) CdTe(001) e (d) CdTe(111) processados (membrana relaxada de CdTe:GaAs/InGaAs/GaAs) crescidos sobre heteroestrutura III-V. Os planos (001) e (111) são indicados nas imagens. O CdTe(001) alinha-se com o mesmo eixo zonal da heteroestrutura III-V (GaAs/InGaAs/GaAs), enquanto a direção $[11\bar{2}]$ do CdTe(111) está alinhada com a direção $[110]$ da heteroestrutura III-V. As distâncias interplanares correspondentes aos planos (002) e (111) estão destacadas em (c) e (d), respectivamente.

4.5 Propriedades estruturais das membranas baseadas na heteroestrutura de CdTe/Si

A Figura 4.7 apresenta uma ilustração mais detalhada do processo de fabricação da membrana semicondutora CdTe/Si. A Figura 4.7(a) mostra a camada de CdTe(111) com 100 nm de espessura, crescida sobre um substrato comercial de SOI(111) (Si/SiO_x/Si). A amostra foi imersa em uma solução de HF para remover seletivamente a camada de óxido(SiO_x), conforme ilustrado na Figura 4.7(b). Após essa etapa, a amostra foi mergu-

lhada em água deionizada (Figura 4.7(c)) para separar a bicamada CdTe/Si do substrato de suporte, fazendo-a flutuar. As membranas foram então recuperadas da solução ao serem colocadas em contato com um novo substrato hospedeiro (Figura 4.7(d)). A Figura 4.7(e) mostra a área transferida para uma lâmina de vidro, enquanto a Figura 4.7(f) apresenta a imagem microscópica de uma pequena região da amostra exibida em 4.7(e). O mesmo processo pode ser utilizado para realizar a transferência para substrato de Si(001), como mostrado nas Figuras 4.7(g) e 4.7(h). O procedimento demonstra o potencial escalável de transferência de grandes áreas para praticamente qualquer tipo de substrato.

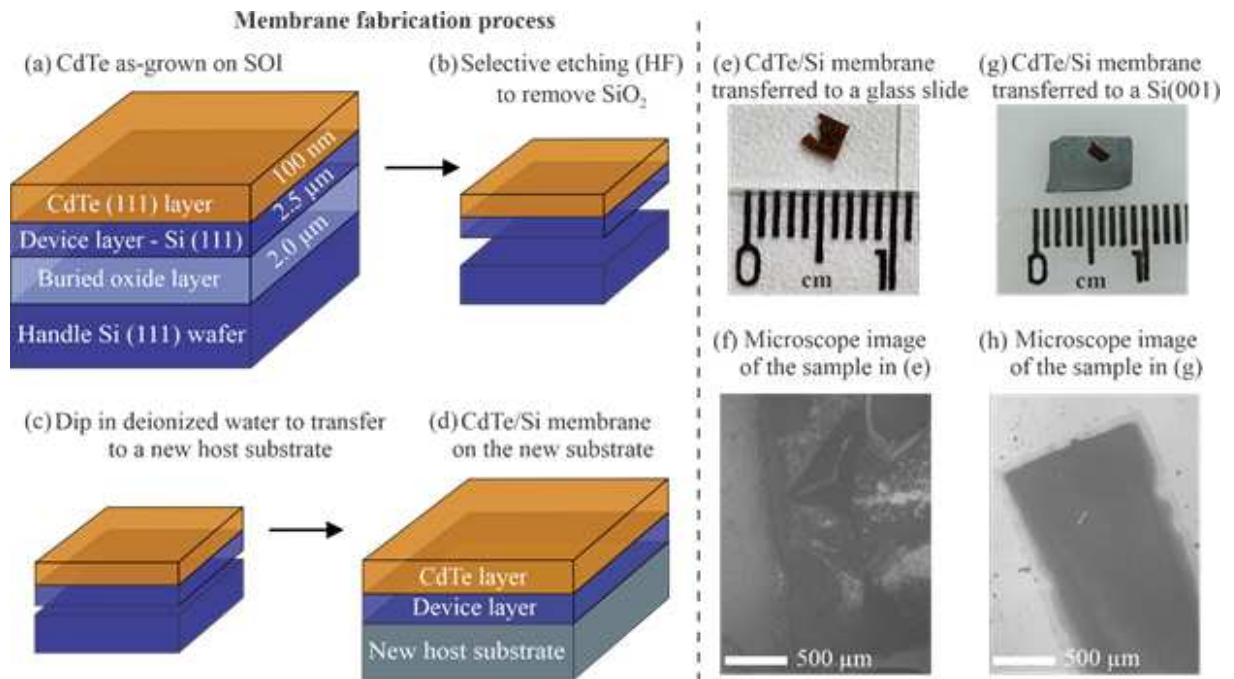


Figura 4.7 – (a) Filme fino inicial de CdTe crescido em SOI(111) por MBE II-VI (bicamada não liberada). (b) A camada de sacrifício de SiO₂ é removida seletivamente com HF, liberando a membrana de CdTe(111)/Si(111). (c) Transferência da membrana liberada usando água deionizada do substrato original para uma nova superfície hospedeira, como mostrado em (d). (e) Área transferida para uma lâmina de vidro e (f) imagem microscópica da amostra em (e). (g) Área transferida para Si(100) e (h) imagem microscópica da amostra em (g).

Para analisar as consequências do processo de transferência nas propriedades estruturais dos filmes finos de CdTe crescidos sobre substrato de SOI(111), foi realizada uma análise detalhada de HRXRD, cujos resultados estão resumidos na Figura 4.8. A Figura 4.8(a) apresenta os resultados simétricos normalizados de HRXRD para o filme de CdTe crescido diretamente sobre SOI(111) (linha vermelha), após liberação e transferência para uma lâmina de vidro (linha preta), e após liberação e transferência para Si(001) (li-

na azul). Os três espectros são semelhantes ao do CdTe crescido sobre substrato rígido de Si(111) [137], indicando que o uso de substrato SOI e o processo de transferência mantêm uma relação epitaxial dos filmes de CdTe. A Figura 4.8(b) apresenta os valores da largura à meia altura (FWHM) das curvas rocking curves do pico CdTe(111), estimados a partir dos resultados das Figuras 4.8(a) e da dissertação de mestrado [137]. Observa-se que a FWHM diminui com o aumento da temperatura de substrato para os filmes crescidos sobre Si(111) rígido, obtendo-se os seguintes valores: $0,133 \text{ \AA}^{-1}$ ($1,87^\circ$), $0,126 \text{ \AA}^{-1}$ ($1,77^\circ$), $0,0726 \text{ \AA}^{-1}$ ($1,02^\circ$) e $0,0534 \text{ \AA}^{-1}$ ($0,75^\circ$) para temperaturas de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $450 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (círculos pretos preenchidos na Figura 4.8(b)).

Apesar da diferença na FWHM entre o filme fino de CdTe crescido com temperaturas de substrato de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [137], a reevaporação de CdTe usando $450 \text{ }^\circ\text{C}$ é muito alta. Além disso, à medida que a temperatura do substrato aumenta, a rugosidade também aumenta significativamente [1]. Portanto, como os resultados para as temperaturas de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $450 \text{ }^\circ\text{C}$ são semelhantes, a temperatura do substrato de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ foi selecionada para análise e crescimento adicionais no substrato SOI. A FWHM da curva de oscilação CdTe(111) no substrato SOI (ainda não liberado) apresenta valor semelhante ao do filme crescido sobre Si(111) rígido (quadrado vazio na Figura 4.8(b)), com valor de $0,0754 \text{ \AA}^{-1}$ ($1,06^\circ$), mesmo com a diferença de espessura, o que confirma a robustez do processo de crescimento. Após a transferência da bicamada CdTe(111)/Si(111) para vidro e para Si(001), os valores aumentam para $0,139 \text{ \AA}^{-1}$ ($1,95^\circ$, no vidro) e $0,105 \text{ \AA}^{-1}$ ($1,48^\circ$, em Si(001)), conforme mostrado pelo quadrado e triângulo pretos preenchidos na Figura 4.8(b), respectivamente, indicando que o processo de liberação e transferência pode induzir defeitos no filme.

As Figuras 4.7(f) e 4.7(h) mostram que a superfície do filme tende a ser mais plana na membrana transferida para Si(001) do que para vidro. O substrato de Si(001) provavelmente apresenta melhor compatibilidade interfacial com a membrana de Si(111) devido às propriedades superficiais semelhantes, já que ambos são tipicamente hidrofóbicos após a passivação por hidrogênio. Em contraste, o vidro é geralmente hidrofílico, o que pode levar a interações capilares mais fortes com a membrana durante a transferência, potencialmente causando rugas ou distorções onduladas. Este fato pode explicar por que a membrana transferida para Si(001) aparenta ser mais plana que a transferida para vidro e, conseqüentemente, pode justificar o menor valor de FWHM do RC com relação à transferência para o vidro. Além disso, o processo de transferência pode ser melhorado com o uso

de métodos alternativos como corrosão seca [64,78], outras estratégias de fabricação [154] ou tratamentos térmicos após a transferência. As Figuras 4.8(c) e 4.8(d) mostram os mapas de espaço recíproco (RSM) na vizinhança dos picos de difração CdTe(111) e Si(111) (círculo branco pontilhado em 4.8(d)), realizados na amostra não liberada. O padrão RSM do CdTe(111) se assemelha ao observado para o CdTe espesso crescido sobre Si(111) rígido com mesma receita de crescimento [137], confirmando que o substrato SOI mantém a qualidade estrutural do CdTe.

Após a transferência da bicamada CdTe(111)/Si(111) para vidro, o RSM (Figuras 4.8(e) e 4.8(f)) revela que os sinais de Si(111) e CdTe(111) apresentam alargamento significativo ao longo da direção q_{\parallel} (no plano), quando comparados à amostra não liberada (Figura 4.8(d)), indicando o aumento de defeitos estruturais. Esse efeito é mais evidente na região de Si(111), e pode estar relacionado ao comportamento ondulado discutido na Figura 4.7(f), sugerindo que a camada ativa de Si(111) é mais sensível ao processo de transferência. A ampliação da Figura 4.8(e) confirma que o alargamento é muito mais pronunciado ao longo de q_{\parallel} do que ao longo de q_{\perp} (fora do plano), indicando mínima variação no parâmetro de rede durante a transferência.

O RSM da amostra transferida para Si(001) é apresentado nas Figuras 4.8(g) e 4.8(h). A orientação Si(001) foi escolhida para evitar a sobreposição de picos entre a heteroestrutura CdTe(111)/Si(111) e o substrato de Si. O padrão RSM do CdTe(111) na Figura 4.8(h) se assemelha ao da Figura 4.8(d), confirmando que o filme de CdTe mantém sua qualidade estrutural após o processo de transferência. Adicionalmente, a Figura 4.8(g) mostra o RSM de Si(111) da bicamada CdTe/Si(111) transferida para Si(001), usando a mesma escala para comparação, evidenciando maior sensibilidade da camada ativa de Si ao processo de transferência. O novo substrato hospedeiro influencia significativamente o RSM, reduzindo seu tamanho em comparação com a membrana original sobre Si(111).

De maneira similar, foram realizados mapas RSM assimétricos nas proximidades das posições de difração CdTe(224) e Si(224) para as três amostras: camada de CdTe não liberada, transferida para lâmina de vidro e transferida para Si(001). Os resultados são apresentados nas Figuras 4.8(i), 4.8(j) e 4.8(k), respectivamente. Como esperado, para as três amostras o pico de CdTe(224) está centrado na posição relaxada no espaço recíproco, conforme indicado pelas linhas brancas tracejadas, que representam a posição esperada para uma camada totalmente tensionada ($\hat{i}(111)$) e uma camada totalmente relaxada ($\hat{i}(224)$). Essa observação indica que o processo de liberação e transferência não introduz

tensões significativas na camada de CdTe. Adicionalmente, os detalhes nas reflexões de Si(224) nas Figuras 4.8(i)–4.8(k) confirmam novamente que o substrato SOI apresenta um pico nítido e estreito. Em contraste, após os processos de transferência, os sinais de Si(224) tornam-se mais largos. Especificamente, os painéis ampliados nas Figuras 4.8(j) e 4.8(k) mostram um alargamento acentuado ao longo da direção ω , evidenciando a sensibilidade da camada ativa de Si ao processo de liberação e transferência.

Aproveitando a geometria assimétrica para investigar efeitos de tamanho finito e defeitos em camadas epitaxiais com configuração de alta resolução, propriedades estruturais adicionais da camada de CdTe podem ser extraídas dos mapas RSM em (224). A Figura 4.8(i) mostra as direções $2\theta-\omega$, ω , q_{\perp} e q_{\parallel} , que correspondem a diferentes cortes no espaço recíproco, permitindo analisar defeitos e o comprimento de coerência vertical e lateral da camada epitaxial. Os valores de FWHM extraídos ao longo de cada direção estão resumidos na Tabela 3(a). Os valores obtidos ao longo de q_{\perp} e q_{\parallel} não apresentam diferenças significativas entre as três amostras, sugerindo que o processo de liberação e transferência não altera os comprimentos de coerência vertical e lateral das camadas epitaxiais de CdTe. De fato, o comprimento de coerência vertical (31 nm) e lateral (11 nm) reduzido nas camadas de CdTe crescidas sobre Si é esperado devido ao descasamento de rede de quase 20%, que resulta em um modo de crescimento Volmer-Weber caracterizado por numerosos contornos de grão, os quais limitam a extensão das regiões da rede cristalina que espalham coerentemente os raios X [1]. Além disso, o mesmo comportamento é observado ao longo da direção $2\theta - \omega$, indicando que o processo de fabricação das membranas não altera o parâmetro de rede e a tensão ao longo da direção de crescimento. Por outro lado, os valores de FWHM ao longo da direção ω aumentaram consideravelmente para as amostras transferidas para vidro e Si(001). Esse fato pode indicar que a principal consequência do processo de fabricação da membrana é o aumento da dispersão angular média na camada de CdTe transferida, como já observado em nanomembranas III-V [68]. Além disso, o menor alargamento na direção ω observado na membrana CdTe/Si(111) sobre Si(001), em comparação com a transferida para vidro, está em concordância com a análise baseada nos espectros simétricos e com a imagem microscópica apresentada na Figura 4.7, indicando que a membrana CdTe(111)/Si(111) se acomoda melhor sobre o substrato de Si(001), após o processo de transferência.

Como o novo substrato hospedeiro de Si(001) é dopado do tipo n, é possível investigar as propriedades eletrônicas locais da superfície do filme fino de CdTe por meio

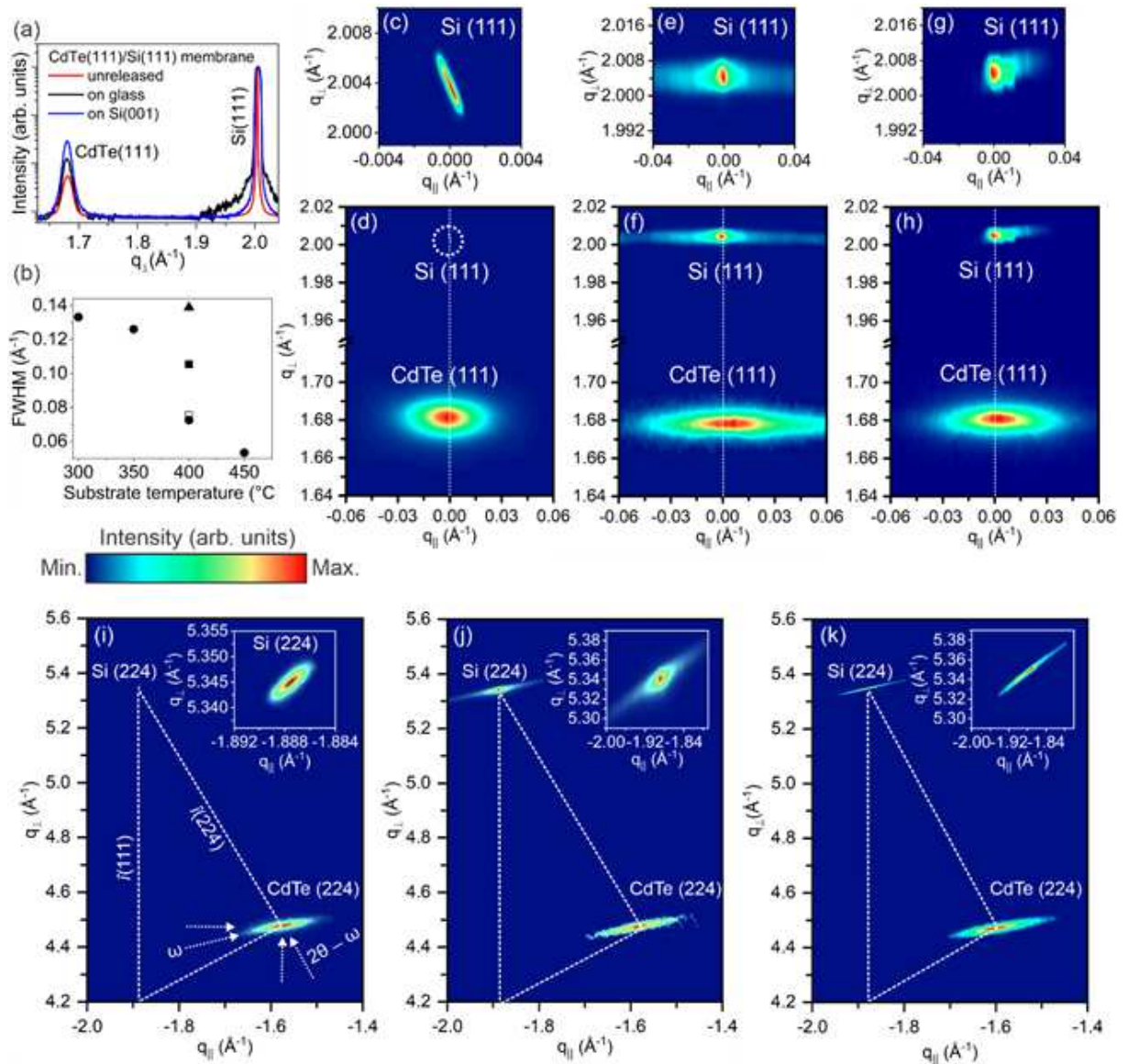


Figura 4.8 – (a) HRXRD do CdTe(111) crescido no substrato SOI, mostrando o filme como-crescido e após liberação e transferência para substratos de vidro e Si(001). (b) FWHM da curva de rocking do CdTe(111), estimada para filmes crescidos em substrato rígido de Si(111) (círculos pretos preenchidos) em diferentes temperaturas, e em SOI antes (quadrado vazio) e após transferência para vidro (triângulo preto preenchido) e Si(001) (quadrado preto preenchido). (c), (e) e (g) Zoom dos RSM no Si(111) para o filme de CdTe como-crescido, e após liberação e transferência para vidro e Si(001), respectivamente. (d), (f) e (h) Resultados de RSM para CdTe(111) alinhado com Si(111), correspondendo às mesmas condições de (c), (e) e (g). (i), (j) e (k) RSM próximo à reflexão assimétrica CdTe(224) para o filme como-crescido em SOI, e após transferência para vidro e Si(001), respectivamente. Cada inserção mostra o zoom na reflexão Si(224) correspondente. A barra de cores representa a escala de intensidade dos mapas recíprocos, com intensidade mínima (azul) e máxima (vermelho).

Tabela 3 – Valores de FWHM extraídos nas direções q_{\perp} , q_{\parallel} , ω e $2\theta - \omega$ no mapeamento recíproco (224) para a camada de CdTe não liberada, CdTe/Si(111) em vidro e CdTe/Si(111) em Si(001).

Amostra	Largura a Meia Altura (FWHM)			
	q_{\perp} (\AA^{-1})	q_{\parallel} (\AA^{-1})	ω (\AA^{-1})	$2\theta - \omega$ (\AA^{-1})
CdTe/SOI (não liberada)	0.020	0.056	0.077	0.008
CdTe/Si(111) em vidro	0.023	0.062	0.146	0.010
CdTe/Si(111) em Si(001)	0.026	0.071	0.110	0.010

das técnicas de microscopia de tunelamento por varredura (STM) e espectroscopia de tunelamento (STS). Compreender as características superficiais em escala nanométrica das membranas de CdTe transferidas é essencial para elucidar a dependência de propriedades relacionadas ao desempenho com a morfologia e composição superficial dessas estruturas. A Figura 4.9(a) exibe o espectro médio de STS adquirido em diferentes pontos da superfície do CdTe, à temperatura ambiente. Aproximadamente 50 pontos foram sondados, com uma média de cinco espectros de tunelamento obtidos em cada ponto. As regiões rotuladas como VB e CB representam, respectivamente, a banda de valência e a banda de condução. Na curva de STS, a região onde a condutância diferencial (dI/dV) não varia com a voltagem de polarização (Bias), apresentando um comportamento semelhante a um platô (região de condutância nula), corresponde ao intervalo de energia proibida (bandgap). A partir do espectro de STS medido, o filme fino de CdTe transferido apresenta um bandgap de $E_g = (1,41 \pm 0,02)\text{eV}$, em concordância com o valor esperado para o cristal semiconductor de CdTe [155, 156].

Além disso, devido ao caráter local da medida de STS, foram realizadas análises estatísticas cujos resultados são apresentados no histograma no inserto da Figura 4.9. Os valores de bandgap obtidos apresentam uma distribuição estreita centrada em 1,41eV, evidenciando boa uniformidade das propriedades eletrônicas do CdTe. Ademais, no espectro médio de STS, o nível de Fermi (zero da voltagem de polarização) encontra-se próximo ao topo da banda de valência, indicando que o filme fino de CdTe transferido é levemente dopado do tipo p. Essa condutividade tipo p observada no cristal de CdTe é atribuída à presença de vacâncias de cádmio (Cd) ou excesso de telúrio (Te). De fato, o CdTe apresenta comportamento semiconductor anfotérico, no qual sua condutividade é determinada por desvios na estequiometria [157]. Intrinsecamente, a deficiência de Cd ou

o excesso de Te induzem a condutividade tipo p, enquanto vacâncias de Te ou excesso de Cd resultam em condutividade tipo n [158].

Para analisar a influência do processo de transferência nas propriedades morfológicas e eletrônicas do CdTe, foi realizado o mapeamento da variação da energia de bandgap em uma determinada região da superfície do filme transferido, conforme mostrado na Figura 4.9(b). O painel inferior da Figura 4.9(b) apresenta uma imagem de STM obtida em uma área de 200×200 nm da superfície do CdTe, na qual é possível observar a presença de grãos coalescidos característicos do crescimento do tipo Volmer-Weber. O painel superior mostra o mapa correspondente da variação do bandgap obtido a partir da aquisição de espectros dI/dV em uma grade de pixels densamente espaçada, determinando-se a magnitude do gap em cada ponto da grade. Observa-se uma baixa flutuação espacial dos valores de bandgap ao longo da área analisada, sugerindo que há um baixo grau de inhomogeneidade na energia de gap ao longo da superfície do filme transferido. Esse resultado indica boa uniformidade eletrônica da amostra, mesmo considerando que, do ponto de vista estrutural, foi observado um aumento na dispersão angular média (*mosaic spread*), corroborando a eficiência do processo de liberação e transferência.

De forma geral, os resultados demonstram que camadas de CdTe(111) de alta qualidade podem ser crescidas epitaxialmente em substratos de SOI(111) e transferidas para substratos alternativos sem degradação significativa. Notavelmente, as reflexões de CdTe(111) e CdTe(224) permanecem praticamente inalteradas ao longo de todo o processo, confirmando-se a preservação da qualidade cristalina, embora seja observado um aumento na mosaicidade. Essa abordagem viabiliza a integração de filmes de CdTe(111) em plataformas nas quais o crescimento direto seria inviável. Além da possibilidade de fabricação de dispositivos fotovoltaicos flexíveis baseados no crescimento epitaxial de camadas de CdTe, destaca-se também o interesse nas propriedades ópticas, como nas heteroestruturas CdMnTe/CdTe/CdMnTe [4], pontos quânticos de CdTe/ZnTe [54] e nanofios de (Cd,Mn)Te/(Cd,Mg)Te [56] crescidos sobre substratos de silício. Isso torna as membranas de CdTe um campo de pesquisa emergente com potencial para integração em sistemas de membranas de silício [78], visando aplicações avançadas em optoeletrônica.

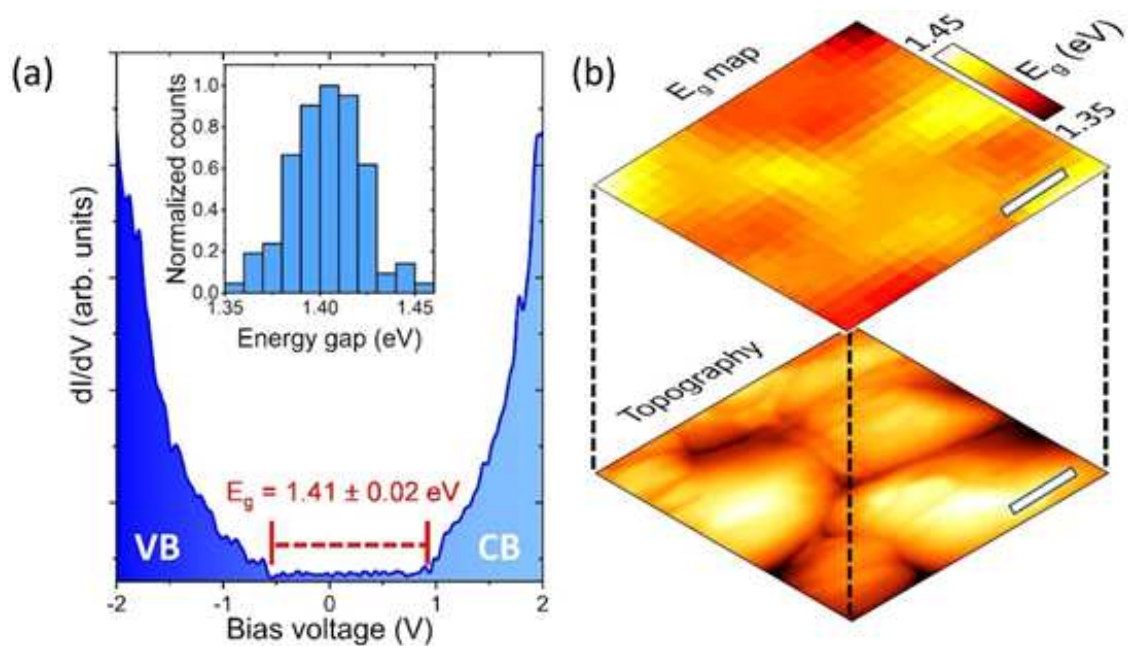


Figura 4.9 – (a) Espectro STS médio obtido em diferentes pontos da superfície de CdTe transferida, onde VB denota a banda de valência e CB denota a banda de condução. A linha vermelha tracejada indica o bandgap de energia da camada de CdTe. O inserto apresenta o histograma normalizado do bandgap eletrônico. (b) (Painel inferior) Imagem STM (200 x 200 nm) evidenciando a topografia do filme fino de CdTe. (Painel superior) Variação espacial dos valores de bandgap de energia. A escala de cores representa a variação (inhomogeneidade) nos valores de E_g . As barras de escala brancas correspondem a 50 nm.

5 Resultados da epitaxia de van der Waals: crescimento de Bi_2Te_3 e MnBi_2Te_4

5.1 Objetivos

Objetiva-se consolidar o crescimento epitaxial do Bi_2Te_3 como isolante topológico e do MnBi_2Te_4 como isolante topológico magnético. Uma investigação sistemática das propriedades estruturais e eletrônicas de filmes finos de Bi_2Te_3 crescidos em $\text{GaAs}(100)$ por MBE foi realizada. O comportamento do crescimento foi investigado sob diferentes parâmetros de crescimento a fim de compreender as limitações da epitaxia de van der Waals. Além disso, diferentemente de outros trabalhos reportados na literatura (seção 2.2) a receita de crescimento aqui utiliza uma fonte nominal de Bi_2Te_3 juntamente com uma fonte extra de Te para atingir a estequiometria correta. Uma investigação sistemática das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e de transporte de filmes finos de MnBi_2Te_4 crescidos em $\text{GaAs}(100)$ por MBE também foram conduzidas. A finalidade foi estudar a influência da concentração de Mn nas propriedades estruturais e magnéticas de filmes de MnBi_2Te_4 , além de propriedades de magnetotransporte da estrutura com a receita de crescimento otimizada. Ademais, propõe-se demonstrar que uma camada inicial de Bi_2Te_3 sobre vidro pode ser uma plataforma de crescimento de filmes de CdTe de alta qualidade, além das propriedades do Bi_2Te_3 sobre o vidro serem compatíveis com o Bi_2Te_3 sobre $\text{GaAs}(001)$.

5.2 Crescimento via epitaxia por feixe molecular e caracterização de Bi_2Te_3 sobre $\text{GaAs}(001)$

5.2.1 Crescimento dos filmes finos de Bi_2Te_3 sobre $\text{GaAs}(001)$

O Bi_2Te_3 foi crescido sobre substratos de $\text{GaAs}(001)$. Os substratos foram termo-desoxidados a 580°C antes do início do crescimento. Uma pressão de fundo rica em Te de $1,0 \times 10^{-8}$ Torr, mesmo com a célula de Te fechada, garante uma superfície de GaAs passivada por Te. A temperatura nominal do substrato foi variada na faixa de 240 a 450

°C, e fontes de alta pureza de Bi_2Te_3 (99,99%) e Te (99,999%) foram coevaporadas. Os fluxos dos feixes de Bi_2Te_3 e Te foram ajustados medindo a espessura de filmes puros de Bi_2Te_3 e Te para ter aproximadamente a mesma taxa de deposição em temperatura ambiente (~ 25 °C). O trabalho está dividido em dois conjuntos de amostras. Em um deles, estuda-se o efeito da temperatura do substrato na faixa de 240 a 450 °C, enquanto para o outro conjunto, investiga-se a variação da espessura da camada crescida, mantendo a temperatura do substrato fixa em 380 °C.

5.2.2 Propriedades estruturais e de superfície dos filmes finos de Bi_2Te_3 sobre GaAs(001)

A temperatura do substrato é um fator crucial para se obter a estequiometria correta nos filmes finos de Bi_2Te_3 . Iniciou-se a análise mostrando a evolução morfológica desses filmes para diferentes temperaturas de substrato na faixa de 180°C a 450°C, conforme ilustrado nas imagens de AFM da Figura 5.1(a-f). As imagens de AFM apresentadas são exibidas com efeito de sombreamento para destacar os contornos e degraus das estruturas. Para temperaturas de substrato baixas ($< 300^\circ\text{C}$), observam-se estruturas granulares, como mostrado na Figura 5.1(a). O filme apresenta uma superfície com alta rugosidade, conforme evidenciado na Figura 5.1(h). A faixa de temperatura abaixo de 320°C é caracterizada por uma fase rica em Te que resulta em taxas de deposição mais elevadas (Figura 5.1(g)). Isso decorre da incorporação de Te na estrutura, causada por uma baixa taxa de dessorção devido a baixa temperatura de substrato. O que é corroborada pelo espectro Raman mostrado para $T_{\text{sub}} = 240^\circ\text{C}$ (curva inferior) na Figura 5.1(i), em que evidencia a predominância dos fônons do Telúrio em $\text{LO} = 120\text{ cm}^{-1}$ e $\text{TO} = 140\text{ cm}^{-1}$.

A faixa de temperatura entre 330°C e 400°C (aproximadamente) corresponde a uma região de taxa de crescimento estável. Para a temperatura do substrato de 330°C observa-se estruturas geométricas bem definidas triangulares (Figura 5.1(b)) esperadas para o Bi_2Te_3 . No entanto, ainda é possível observar estruturas sem forma bem definida, indicando que pode haver um crescimento desorientados em algumas partes do filme. Dentro da zona de estabilidade uma melhor ordenação superficial ocorre para amostras crescidas a 350°C e 380°C (Figura 5.1(c) e 5.1(d), respectivamente), devido ao aumento na taxa de dessorção de Te e mobilidade superficial dos átomos, levando à formação de

estruturas piramidais, fazendo-se a rugosidade atingir um mínimo nesta região, como evidenciado na Figura 5.1(h). A espectroscopia Raman revela picos correspondentes aos fônons da rede bem definidos em $E_{2g} = 100 \text{ cm}^{-1}$ e $A_{1g}^2 = 133 \text{ cm}^{-1}$, além de um sinal mais fraco em $A_{1g}^2 = 62 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.1(i), espectro a 380°C), característicos da fase estequiométrica do Bi_2Te_3 . As pirâmides têm largura lateral de aproximadamente 200 nm e os degraus que formam a espiral tem altura de aproximadamente 1 nm, correspondendo à altura da camada quántupla do Bi_2Te_3 . Esse resultado evidencia que o crescimento ocorre de acordo com o modelo de crescimento espiral da teoria BFC [93]. No entanto, enquanto a teoria BFC clássica afirma que esse comportamento ocorre devido ao descasamento de rede oriundo da epitaxia convencional, na epitaxia de van der Wals, o início do crescimento espiral tem sido atribuído à coalescência de ilhas 2D ou bordas de degraus 2D causadas pela superfície irregular do substrato [94]. As linhas tracejadas na Figura 5.1(d) ressaltam que as estruturas piramidais apresentam rotação relativa entre si, contribuindo para defeitos de coalescência no plano. Embora existam estruturas com quiralidade esquerda e direita, não observou-se correlação com os parâmetros de crescimento estudados.

Na faixa de alta temperatura ($> 400^\circ\text{C}$), o Te começa a desorver da amostra, reduzindo a taxa de deposição (Figura 5.1(g)) e aumentando a rugosidade superficial (Figura 5.1(h)). A estrutura para temperatura de substrato de 450°C (Figura 5.1(f)), as estruturas triangulares desaparecem. O espectro Raman desta amostra (Figura 5.1(i)) mostra picos alargados e assimétricos, com um pico do Bi em 91 cm^{-1} e outro da fase Bi_4Te_3 em 88 cm^{-1} , indicando excesso de bismuto que perturba a sequência de empilhamento do Bi_2Te_3 [159]. Esse comportamento é consistente com o reportado em filmes finos de Bi_2Te_3 crescidos sobre substratos de BaF_2 [86].

A Figura 5.2 apresenta resultados de HRXRD e RSM próximos ao pico de difração (006) para amostras crescidas entre 330°C e 410°C . O detalhe na Figura 5.2(a) identifica a geometria dos vetores de espalhamento. Todas as amostras crescidas neste intervalo de temperatura (Figura 5.2(a-d)) exibem os picos de difração característicos da fase pura do Bi_2Te_3 , indicando que desvios da estequiometria desejada são minimizados. Além do pico de difração do $\text{GaAs}(002)$, a presença exclusiva da família de planos (00L) do Bi_2Te_3 (com L múltiplo de 3) evidencia uma relação epitaxial bem definida entre a camada de Bi_2Te_3 e o substrato de GaAs , consistente com estudos prévios de Bi_2X_3 ($X = \text{Se}$ ou Te) crescidos em Si ou $\text{GaAs}(111)$ [160, 161]. As Figuras 5.2(e)-(h) mostram os RSMs na região do pico de Bragg (006), selecionado por sua maior intensidade e posição em ângulo relativamente

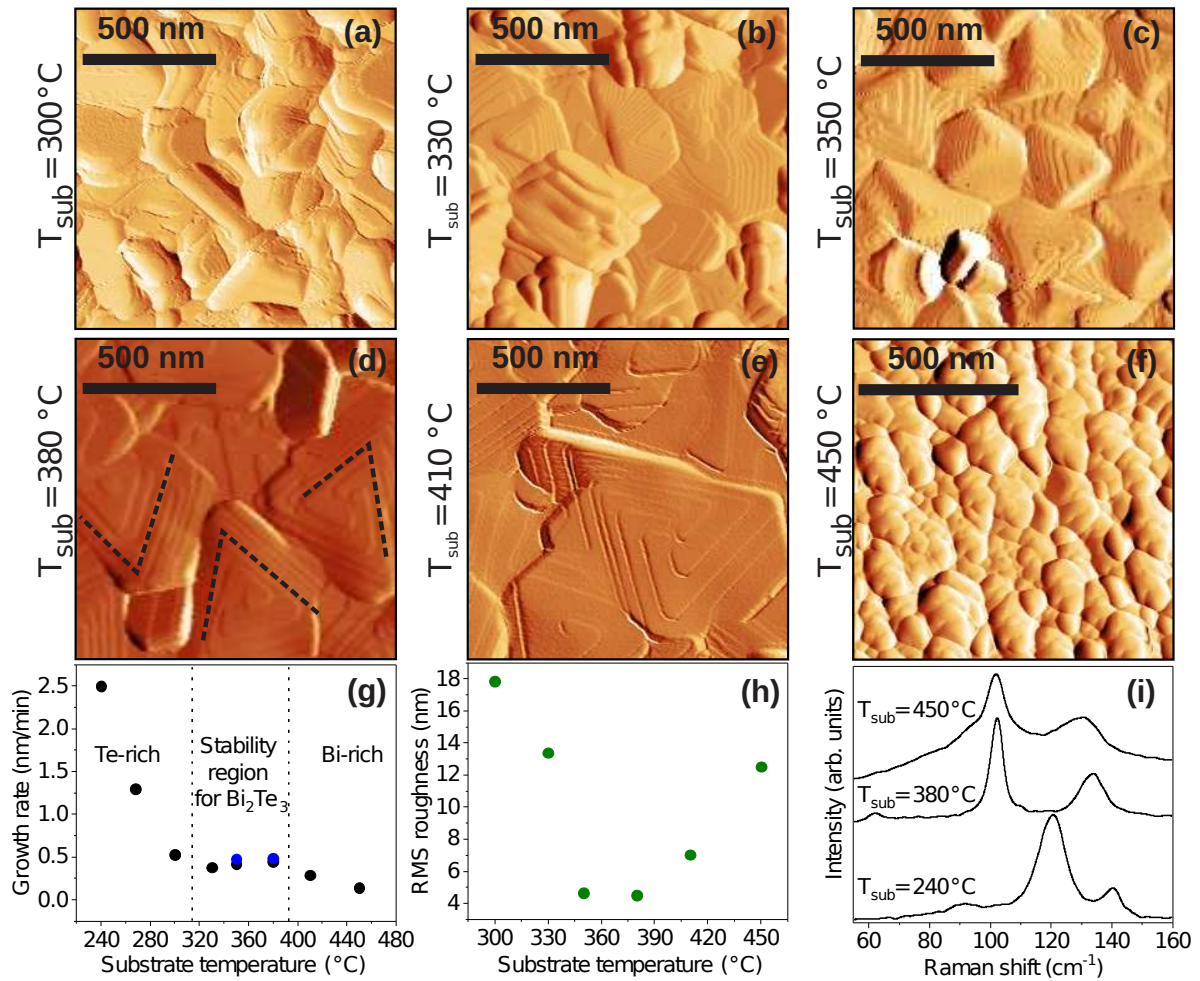


Figura 5.1 – Efeito da temperatura do substrato na estrutura de Bi₂Te₃. (a-f) Imagens de AFM mostrando a morfologia do filme para diferentes temperaturas do substrato. (g) Taxas de crescimento para a faixa de temperatura do substrato utilizada. Os círculos pretos foram medidos usando um perfilômetro óptico, enquanto os círculos azuis representam medições usando XRR. O tempo de crescimento em todas estas amostras medidas foi de 2 h. A rugosidade mostrada em (h) deste conjunto de amostras foi determinada a partir de imagens de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. (i) Espectros Raman representativos de cada região: rico em Te (menor que 330 °C), região de estabilidade (330-400 °C) e rico em Bi (maior que 400 °C). Fonte: autoria própria.

baixo, o que proporciona melhor sensibilidade tanto para periodicidade de longo alcance quanto para desordem estrutural, adequado para avaliar os efeitos da desorientação no plano sugerida pelas medidas de AFM na Figura 5.1(a-f). As características gerais dos RSMs indicam pequenas variações com a temperatura do substrato. Para $T_{\text{sub}} > 330^\circ\text{C}$ (Figura 5.2(f-h)), observa-se o surgimento de franjas de interferência ao longo da direção q_{\perp} (indicada pela seta branca), sugerindo melhoria na orientação dos domínios cristalinos na direção de crescimento. Adicionalmente, todos os RSMs apresentam reduzido alargamento ao longo de q_{\perp} , similar ao observado em filmes de Bi₂Te₃ crescidos em ou-

tros substratos de menor descasamento de parâmetro de rede, como o substrato usual de BaF₂ [86] utilizado para crescimento de camadas de Bi₂Te₃. Entretanto, a observação de espalhamento difuso pronunciado ao longo da direção no plano (q_{\parallel}), independentemente da temperatura do substrato, sugere elevada desorientação entre domínios cristalinos na rede real, corroborando os resultados de AFM da Figura 5.1(d). Este comportamento indica que o crescimento por van der Waals do Bi₂Te₃ com grande descasamento de rede é caracterizado por alta orientação cristalina na direção perpendicular ao plano, mas com ordenamento relativamente pobre no plano da rede real devido as ilhas estarem giradas, resultando em alta mosaicidade.

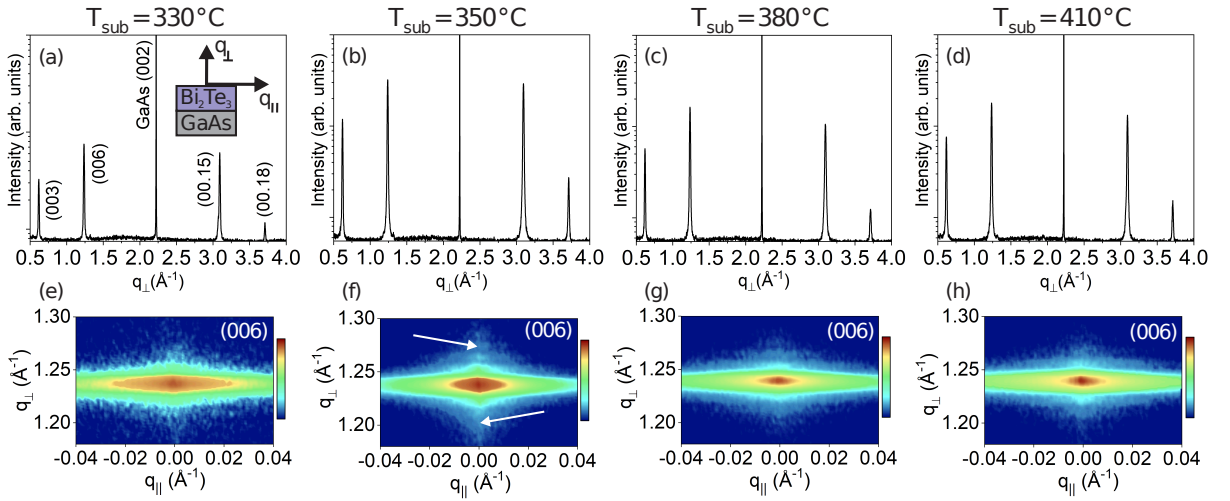


Figura 5.2 – Difração de raios-X e mapeamento do espaço recíproco dos filmes crescidos com com diferentes temperatura de substrato. (a-d) Difração de raios-X de alta resolução (HRDRX) e (e-h) mapas de espaço recíproco (RSM), para amostras com temperatura de substrato na região de estabilidade. Os resultados de HRDRX e RSM para amostras com temperatura de substrato são: (a) e (e) 330 °C, (b) e (f) 350 °C, (c,g) 380 °C, e (d,h) 410 °C, respectivamente. A barra de cores (em todas as imagens) representa a escala de intensidade (em unidades arbitrárias) dos mapas de espaço recíproco normalizados pela intensidade máxima, com azul correspondendo à intensidade mínima e vermelho à intensidade máxima. Fonte: autoria própria.

Os estágios iniciais do crescimento do Bi₂Te₃ na temperatura otimizada de substrato de 380 °C são mostrados na Figura 5.3, para amostras com espessuras menores que 10 nm. A espessura do filme foi controlada variando-se o tempo de crescimento, mantendo-se os demais parâmetros constantes. A Figura 5.3(a) mostra a medida de AFM para uma espessura nominal de 0,5 nm. As áreas mais brilhantes correspondem ao Bi₂Te₃ disperso no substrato, enquanto as áreas escuras representam a superfície exposta do GaAs. Uma visão detalhada das estruturas brilhantes (Figura 5.3(b)) revela domínios de

nucleação com morfologia hexagonal. Utilizando uma máscara aplicada sobre as áreas claras (**insert** na Figura 5.3(c)), a análise de distribuição de altura mostra um histograma (Figura 5.3(c)) com altura média de 1,73 nm, evidenciando a formação inicial de ilhas de nucleação 2D. Para amostras com espessura nominal acima de 1 nm, as ilhas coalescem formando um filme contínuo, como mostram a Figuras 5.3(d)-(h) Com o aumento da espessura nominal de 2 nm, observa-se a formação de grãos maiores na morfologia de AFM, com surgimento de platôs triangulares refletindo a simetria hexagonal do Bi_2Te_3 (Figura 5.3(f)). Para amostras com espessura de 4 nm, aparecem estruturas mais arredondadas sem morfologia específica, evoluindo para estruturas triangulares/hexagonais bem definidas por toda a superfície do filme para amostras com espessura de 8 nm (Figura 5.3(h)). A rugosidade RMS, medida em imagens de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, é de 2,5 nm para a amostra de 0,5 nm. Para espessuras maiores (imagens de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$), os valores aumentam progressivamente para 1,3 nm (1 nm), 2,0 nm (2 nm), 2,6 nm (4 nm) e 3,2 nm (8 nm), refletindo a coalescência das ilhas 2D nucleadas na superfície do GaAs. As Figura 5.3(i-j) mostram resultados de HRXRD para amostras de 4 nm e 8 nm. Mesmo nestas espessuras reduzidas, observa-se contribuição significativa da orientação (00L) perpendicular ao plano, característica do crescimento por vdWE, apesar do grande descasamento de rede com o GaAs. Não foi observado contribuição de picos de difração com fator de estrutura apreciável, como a reflexão (00.15) ($1,947 \text{ \AA}^{-1}$), que indicaria outras orientações cristalográficas presentes.

A Figura 5.4 apresenta uma série de três amostras mais espessas, com espessuras de aproximadamente 15, 50 e 80 nm. Os resultados de XRR são mostrados nas Figura 5.4(a) (15 nm) e 5.4(b) (80 nm), enquanto os mapas topográficos de AFM são exibidos nas Figura 5.4(c) e 5.4(d), Figura 5.4(e) e 5.4(f) e Figura 5.4(g) e 5.4(h) para espessuras de 15, 50 e 80 nm, respectivamente. Todas as barras de escala correspondem a 500 nm. Para o filme fino de Bi_2Te_3 de 15 nm (Figura 5.4(c) e 5.4(d)), observa-se a formação de pirâmides com geometria espiral em algumas regiões da superfície. Um crescimento espiral típico é evidente nas amostras com espessuras de 50 (Figura 5.4(e) e 5.4(f)) e 80 nm (Figura 5.4(g) e 5.4(h)), em que platôs triangulares se fundem formando degraus irregulares nos limites de junção das ilhas 2D. Este fenômeno é atribuído à diferença de altura entre os contornos de grãos vizinhos de Bi_2Te_3 , que fixam as frentes de crescimento 2D, de maneira análoga ao observado em substratos de SiC com degraus [94]. As bordas dos grãos atuam fixando o crescimento do terraço inferior, enquanto a ilha espiral cresce lateralmente ao redor da

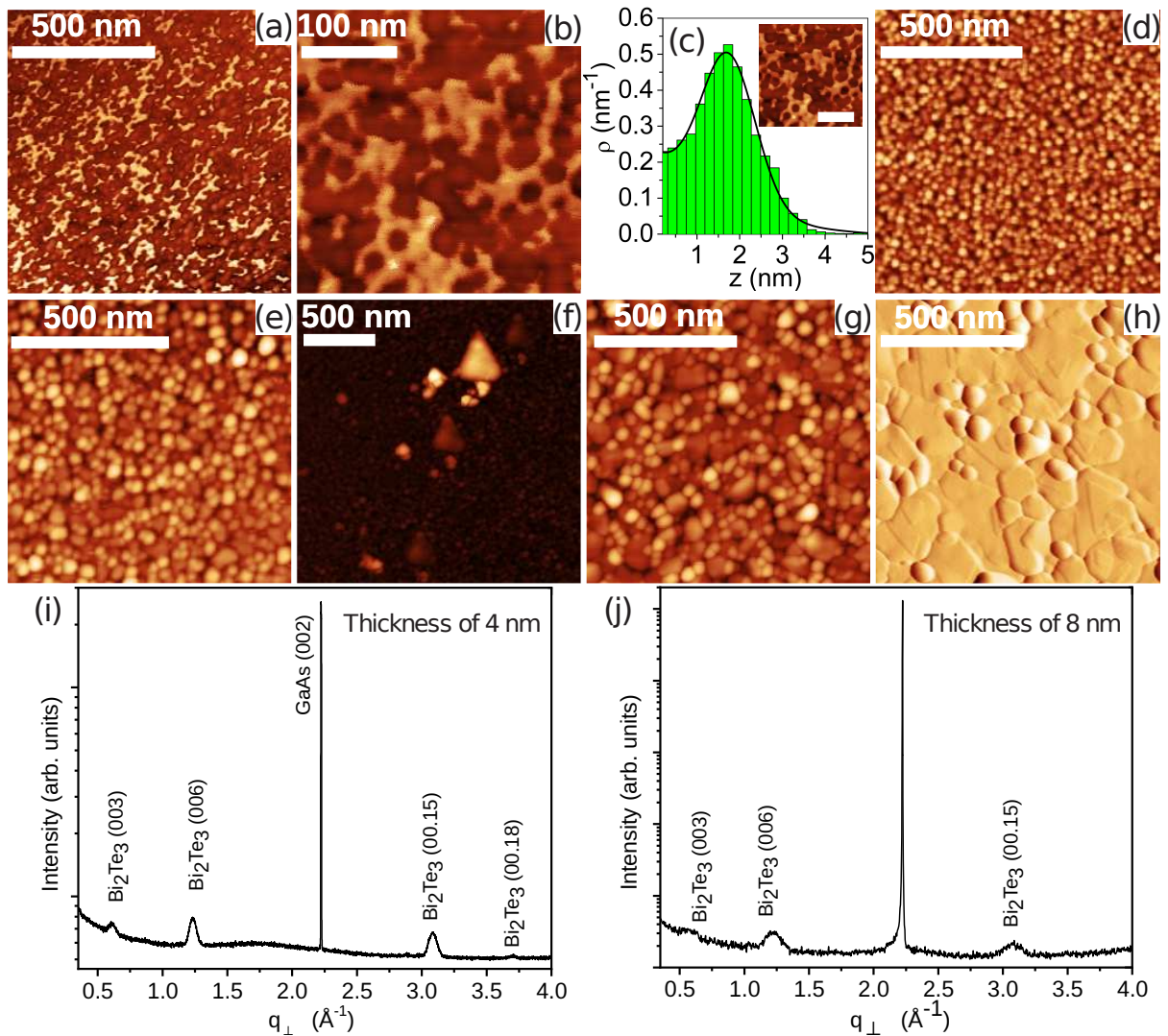


Figura 5.3 – Medidas de AFM e HRXRD para amostras com espessuras menores que 10 nm. As amostras foram todas crescidas com temperatura de substrato de 380 °C. (a,b) Espessura nominal de 0,5 nm. (c) Distribuição de altura do Bi₂Te₃ calculada a partir da imagem mostrada em (b). O detalhe mostra a imagem topográfica correspondente com uma máscara verde aplicada (identificando grãos por limiar de altura). A barra branca corresponde a uma escala de 100 nm como em (b). Os dados em (c) foram ajustados com duas funções Gaussianas, uma para o Bi₂Te₃ (acima de zero) e outra para o substrato (abaixo de zero). A máscara verde é aplicada considerando apenas o material Bi₂Te₃ na superfície (definindo a altura). A distribuição de altura do Bi₂Te₃ está centrada em $(1,73 \pm 0,04)$ nm e tem uma largura a meia altura (FWHM) de $(1,3 \pm 0,1)$ nm. (d) Espessura nominal de 1 nm. (e) Espessura nominal de 2 nm. (f) Estrutura triangular formada em algumas regiões de (e). (g) Espessura nominal de 4 nm. (h) Espessura de 8 nm estimada por XRR. Resultados de HRXRD para amostras com 4 nm em (g) e 8 nm em (h) são mostrados em (i,j), respectivamente. Fonte: autoria própria.

borda fixada. Esses degraus irregulares replicam a função das discordâncias helicoidais descritas no modelo BCF de crescimento espiral [93, 94]. A rugosidade RMS (obtida de imagens de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) para as amostras com espessuras de 15, 50 e 80 nm é de 3,6, 3,5 e 3,6 nm, respectivamente. Considerando a faixa de espessuras estudada (8-80 nm), estes valores demonstram que a rugosidade satura quando o crescimento espiral se estabelece.

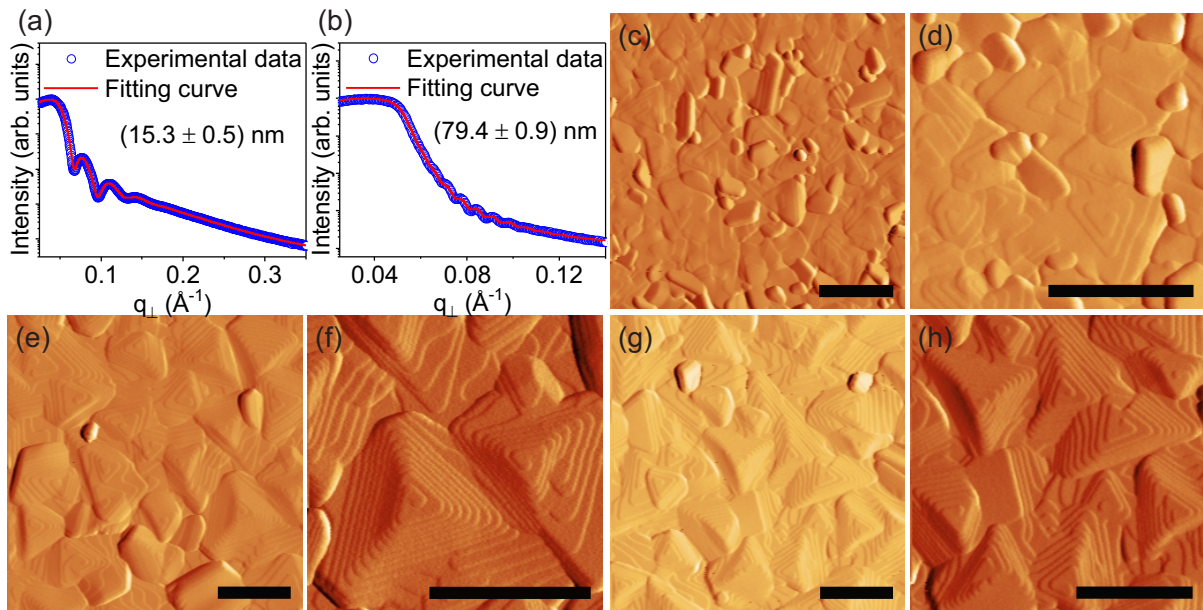


Figura 5.4 – XRR e AFM para amostras de filmes de Bi_2Te_3 com espessuras maiores que 10 nm. Resultados de XRR para filmes de (a) ~ 15 nm e (b) ~ 80 nm. Imagens de AFM para filmes de (c,d) 15 nm, (e,f) 47 nm e (g,h) 80 nm. Todas as barras de escala representam 500 nm.

A Figura 5.5 apresenta os resultados de HRXRD e mapas de espaço recíproco (RSM) para estas três amostras discutidas na Figura 5.4. Conforme discutido na Figura 5.2(a), todas as camadas exibem apenas picos de difração de $(00L)$, indicando crescimento com o eixo hexagonal c perpendicular à superfície do $\text{GaAs}(001)$, independentemente da espessura do filme. Os detalhes nas Figuras 5.5(a)-(c) mostram franjas de interferência em torno do pico de Bragg (006) , demonstrando alta homogeneidade de espessura, interfaces bem definidas e alta qualidade cristalina na direção de crescimento. Estes resultados indicam que, mesmo com variação de espessura, não há evidência de formação de fases secundárias, em concordância com a região de estabilidade estequiométrica mencionada anteriormente. Os mapas RSM em torno dos picos de Bragg simétricos (006) revelam detalhes adicionais sobre as propriedades estruturais destes filmes mais espessos de Bi_2Te_3 , mostrando que as franjas de interferência permanecem bem definidas mesmo para maiores espessuras, a qualidade cristalina é mantida ao longo de toda a espessura do filme e não

há indícios de relaxação ou mudança na orientação cristalográfica.

Em uma camada epitaxial estruturalmente perfeita, o RSM consistiria em uma haste vertical estreita com largura lateral Δq_{\parallel} determinada apenas pela resolução experimental. Sua largura ao longo de q_{\perp} é inversamente proporcional à espessura da camada d de acordo com $\Delta q_{\perp} \approx 2\pi/d$ [162]. Neste sentido, ao quantificar o alargamento do RSM ao longo de q_{\perp} , obtém-se os valores de $\Delta q_{\perp} = (0,0383 \pm 0,0004) \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta q_{\perp} = (0,0132 \pm 0,0004) \text{ \AA}^{-1}$ e $\Delta q_{\perp} = (0,081 \pm 0,002) \text{ \AA}^{-1}$ para as amostras representadas nas Figuras 5.5(d)-(f), respectivamente. O cálculo da espessura dos filmes usando estes valores fornece resultados similares aos obtidos por XRR, indicando que o tamanho do domínio coerente na direção vertical é limitado apenas pela espessura do filme. Uma combinação de efeitos de tamanho finito dos domínios cristalinos, inclinação dos limites de domínio (mosaicidade) e defeitos de interface pode contribuir para o alargamento observado ao longo de q_{\parallel} [163, 164], conforme discutido anteriormente na Figura 5.2.

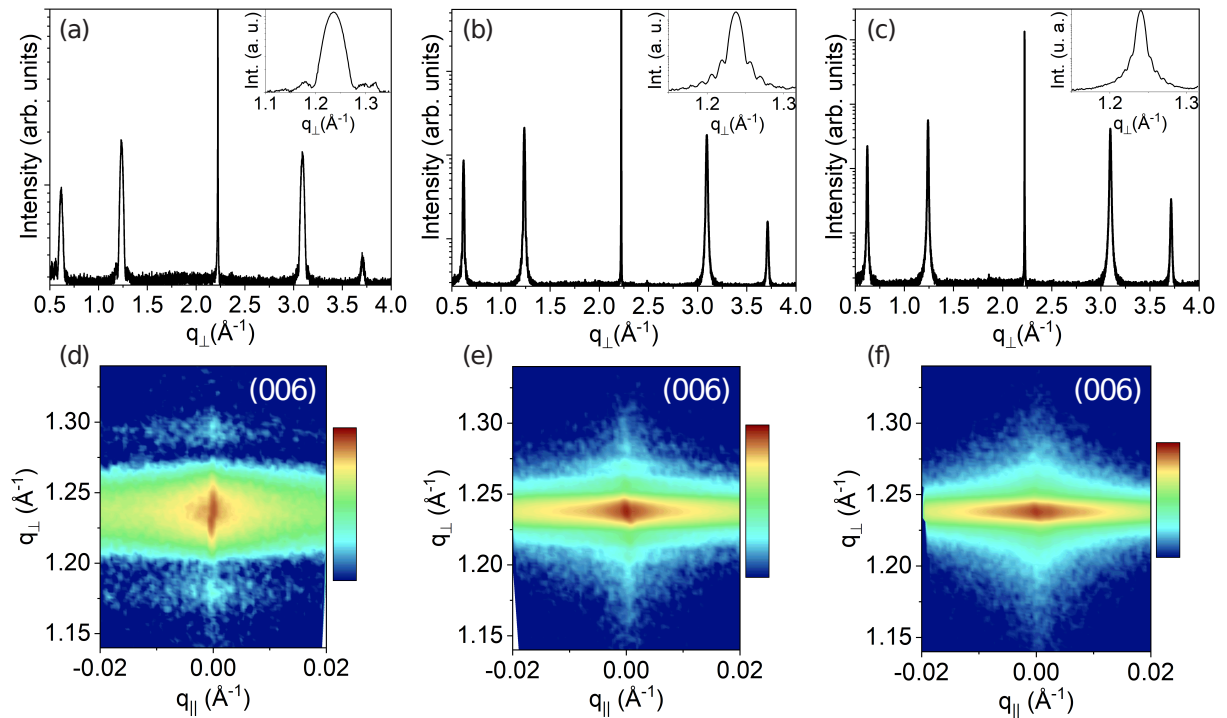


Figura 5.5 – Resultados de HRXRD mostrando os picos (00L) ao longo da direção cristalográfica [001] do Bi_2Te_3 epitaxial. (a-c) Padrões de difração para espessuras de (a) 15 nm (b) 50 nm e (c) 80 nm, em que o detalhe evidencia as franjas de interferência de *Kiessig* em torno do pico (006), indicando interfaces abruptas. (d-f) RSM em torno do reflexo (006), demonstrando a evolução da relaxação tensional com a espessura. A escala de cores (unidades arbitrárias) varia do azul (intensidade mínima) ao vermelho (máxima), mostrando a distribuição de intensidade nos mapas recíprocos.

Os resultados de HRSTEM na Figura 5.6(a) mostram a sequência de empilha-

mento atômico das camadas quintuplas que formam a estrutura do Bi_2Te_3 . As linhas vermelhas servem como guia visual e delimitam uma estrutura de uma QL (Te-Bi-Te-Bi-Te). A partir da posição da reflexão (003) observada nos dados de HRXRD e HRSTEM, a espessura de uma QL foi determinada aproximadamente com 1.0 nm, conforme esperado. A Figura 5.6(b) mostra claramente a interface planar entre dois domínios cristalinos. Observa-se que a amostra está orientada ao longo do eixo de zona, com átomos claramente resolvidos no lado esquerdo da imagem, enquanto o lado direito apresenta contraste em tons de cinza sem resolução atômica, resultante da rotação no plano do domínio esquerdo. As QLs são identificadas pelas faixas vermelhas semitransparentes na Figura 5.6(b), presentes em ambos os lados da imagem, mas com um deslocamento vertical correspondente a aproximadamente metade da espessura de uma QL entre elas. Esta característica é consistente com o mecanismo de coalescência de ilhas 2D com diferentes alturas, que leva à formação de degraus atômicos. Tais degraus atuam de forma análoga aos degraus espirais na epitaxia convencional, entretanto, no caso da epitaxia van der Waals, permitem o início do crescimento em modo espiral. A Figura 5.6(c) apresenta a superfície do filme fino de Bi_2Te_3 , exibindo a interface entre dois domínios coalescidos e evidenciando processos de oxidação nos contornos de grão devido à exposição atmosférica. A oxidação forma uma estrutura em "V" bem definida no limite de domínio. Esses resultados demonstram que os contornos de grão atuam como sítios preferenciais para oxidação, podendo contribuir para a degradação dos estados superficiais topológicos [165]. Para verificar esse fenômeno, mapas de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) foram obtidos nas regiões de Bi_2Te_3 e da superfície, conforme indicado pelo quadrado vermelho na imagem de HRSTEM da Figura 5.6(d). Uma linha pontilhada vermelha destaca a estrutura em V. A Figura 5.6(e) mostra a distribuição de bismuto, revelando depleção deste elemento nas bordas do V, enquanto o telúrio apresenta distribuição homogênea (Figura 5.6(f)). A distribuição de oxigênio, apresentada na Figura 5.6(g), segue precisamente o padrão em V, confirmando a penetração preferencial da oxidação nessas regiões. Esses achados corroboram mecanismos de oxidação previamente reportados [166, 167] em estudos sobre a formação de Bi_2O_3 e Te_2O em materiais topológicos.

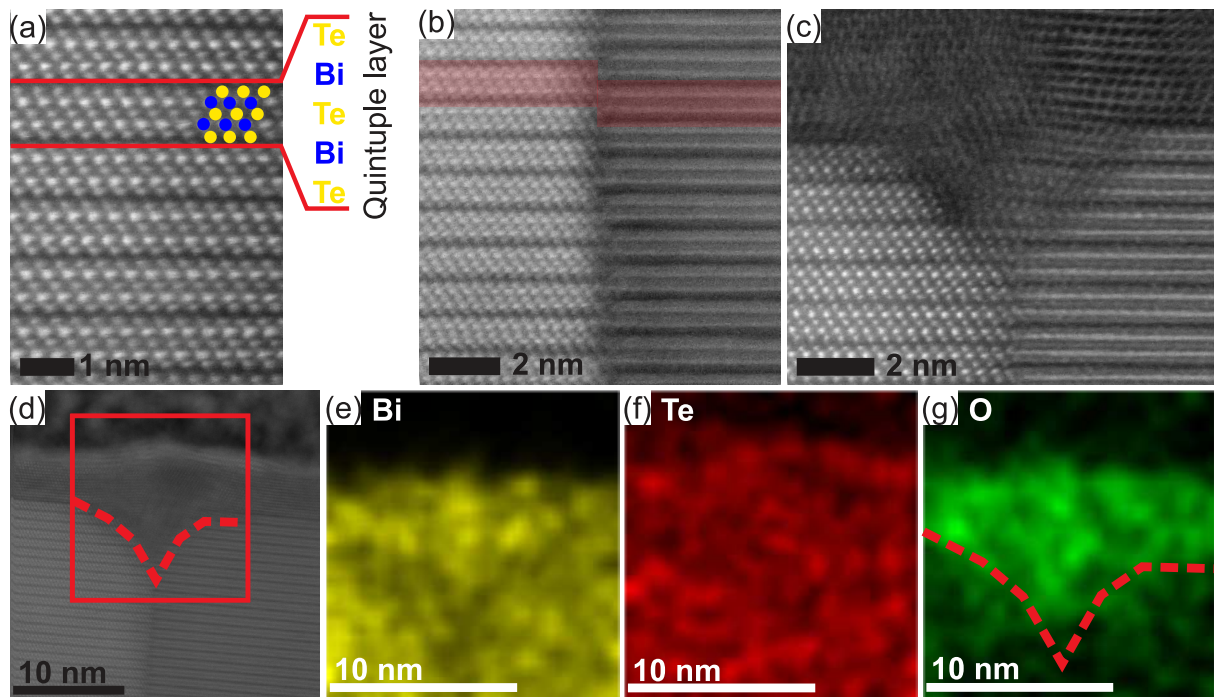


Figura 5.6 – (a)-(d) Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (HRSTEM) e (e)-(g) espectroscopia por energia dispersiva (EDS) do Bi_2Te_3 com espessura de 80 nm. (c) Topo do filme onde a oxidação é intensa no limite de domínio. Mapas EDS mostrando a distribuição dos elementos (e) bismuto, (f) telúrio e (g) oxigênio, obtidos de uma seção transversal do Bi_2Te_3 e da superfície indicada pelo quadrado vermelho em (d).

5.2.3 Propriedades eletrônicas de filmes finos de Bi_2Te_3 sobre GaAs(001)

Para investigar a influência das alterações estruturais e morfológicas nas propriedades eletrônicas do Bi_2Te_3 , realizou-se medidas de microscopia de tunelamento por varredura e espectroscopia (STM/STS). Em uma curva STS típica, a condutância diferencial de tunelamento (dI/dV) é proporcional à densidade local de estados (LDOS, do inglês *Local Density of States*) na posição da ponta do STM [168], permitindo a detecção de estados superficiais topologicamente protegidos. A Figura 5.7(a) apresenta duas curvas STS representativas para amostras com espessuras de 15 nm (curva preta) e 80 nm (curva azul). No espectro dI/dV do Bi_2Te_3 , a região linear da curva acima de seu ponto mínimo é extrapolada para interceptar o eixo de tensão onde a condutância é nula, determinando assim a posição do ponto de Dirac (E_D), conforme indicado pelas linhas tracejadas vermelhas. Este método de extrapolação é bem estabelecido na literatura [169–171]. As regiões designadas como BVB e BCB correspondem, respectivamente, às bandas de valência (*Bulk Valence Band*) e de condução (*Bulk Conduction Band*) do volume do material. Para ambas as espessuras estudadas, o nível de Fermi (correspondente a tensão nula)

situa-se próximo à BCB, indicando comportamento do tipo-n nas amostras investigadas. A Figura 5.7(b) apresenta uma imagem topográfica de STM (painel inferior) de um filme fino de 15 nm, exibindo domínios triangulares coalescidos com desalinhamento angular e terraços bem definidos. A altura característica (aproximadamente de 1 nm) dos degraus é de 1 nm, correspondendo a uma camada quintupla (QL) de Bi_2Te_3 , em concordância com as imagens AFM em grande escala (Figura 5.7). O painel superior mostra o mapa de distribuição da energia de Dirac correspondente, em que a escala de cores à direita representa a variação espacial de E_D (entre -340 meV a -280 meV) em relação ao nível de Fermi. Antes da aquisição do mapa, a área de interesse foi estabilizada termicamente através de varreduras contínuas por várias horas. O mapa de E_D revela claramente a influência dos domínios cristalinos desorientados nos estados de Dirac, evidenciando deslocamentos rígidos na energia das bandas superficiais entre diferentes regiões sondadas, resultando em flutuações espaciais em nanoescala. Esta inhomogeneidade na distribuição de E_D pode ser atribuída a defeitos cristalinos no volume do material, desordem superficial atuando como centros doadores ou processos de dopagem do tipo-n nas regiões de coalescência de domínios [168].

A influência da espessura do filme nas propriedades eletrônicas do Bi_2Te_3 é destacada na Figura 5.7(c), que apresenta a imagem topográfica de STM e o mapa de distribuição de E_D espacialmente correlacionado para o filme de 80 nm. O painel inferior revela dois domínios piramidais coalescidos, exibindo a característica estrutura de crescimento espiral com terraços atômicos planos de 1 nm de altura (equivalente a 1 QL). O mapa de E_D correspondente (painel superior) mostra características distintas em comparação com o filme fino de 15 nm, evidenciando uma forte dependência dos estados superficiais com a espessura. Os valores de E_D variam entre -240 meV a -215 meV (escala de cores), apresentando um deslocamento sistemático para energias mais altas em relação aos filmes mais finos. Esta mudança sugere que filmes mais espessos de Bi_2Te_3 exibem menor dopagem do tipo-n, possivelmente devido à melhoria na qualidade cristalina e redução da desordem superficial com o aumento da espessura. Observa-se uma correlação direta entre topografia e propriedades eletrônicas, com E_D atingindo -215 meV nas regiões de estruturas espirais e variando continuamente através dos contornos de grão. Os resultados demonstram que, embora os estados superficiais topológicos sejam robustos contra desordem estrutural estendida, eles permanecem sensíveis a desordem de carga local induzida por defeitos bulk e variações no potencial eletrostático superficial. A dependência

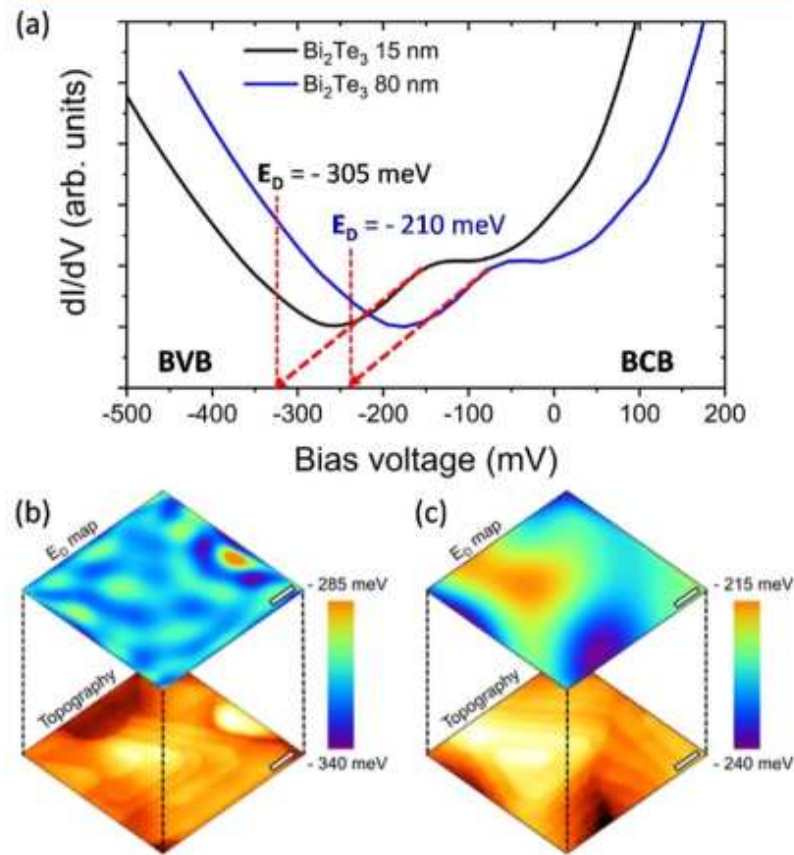


Figura 5.7 – (a) Curvas representativas de dI/dV para espessuras de 15 nm (curva preta) e 80 nm (curva azul) de Bi_2Te_3 . As linhas tracejadas vermelhas indicam a energia de Dirac (E_D), enquanto BVB e BCB representam as regiões da banda de valência bulk e banda de condução bulk, respectivamente. Imagem topográfica de STM (painel inferior) e mapa de distribuição da energia de Dirac correspondente (painel superior) para filmes finos de Bi_2Te_3 com espessuras de (b) 15 nm e (c) 80 nm. As barras de escala brancas correspondem a 50 nm. Ponto de ajuste: $V_s = 0,5$ V e $I = 400$ pA.

observada com a espessura do filme e a distribuição espacial de E_D estão em concordância com estudos anteriores [168, 169, 172].

Consequências similares de contornos de grãos em estados superficiais topológicos foram observadas em filmes finos de Bi_2Se_3 crescidos por MBE [168, 173], em que os estados superficiais são modificados próximo a contornos de grão devido a tensões em escala atômica. Flutuações locais no ponto de Dirac em função da espessura do filme e impurezas carregadas foram igualmente reportadas [170]. Para os filmes de Bi_2Te_3 estudados, observa-se que, apesar do significativo descasamento de rede com o substrato de GaAs, a epitaxia por van der Waals permite obter filmes finos com orientação preferencial ao longo da direção de crescimento. Entretanto, os domínios cristalinos apresentam desalinhamento no plano, levando à formação de múltiplos contornos de grão e outros defeitos

no volume do material, conforme caracterizado por HRXRD e HRSTEM. Essas regiões de contorno podem promover o acúmulo de elétrons, modificando a posição do ponto de Dirac de forma similar ao observado em semicondutores convencionais [171]. Estudos teóricos baseados em teoria do funcional da densidade sugerem ainda a possibilidade de auto-dopagem dos estados de Dirac superficiais por defeitos estruturais, particularmente falhas de empilhamento e limites de geminação, que podem influenciar as propriedades de transporte topológico de spin [172].

5.3 Crescimento via epitaxia por feixe molecular e caracterização de Bi_2Te_3 sobre vidro

5.3.1 Crescimento dos filmes finos de Bi_2Te_3 sobre vidro

As camadas de Bi_2Te_3 foram crescidas utilizando a mesma rotina usada na seção 5.2.1. Inicialmente, os substratos de vidro são limpos com acetona, isopropílico e água deionizada. Já na câmara de crescimento, um *annealing* é realizado a 400 °C, imediatamente antes dos crescimentos. O CdTe foi depositado usando a mesma temperatura do substrato, ambos com taxas de aproximadamente 1 nm/min sob uma pressão base de 10^{-8} Torr. Três tipos de amostras foram crescidas: vidro/ Bi_2Te_3 (50 nm)/CdTe(75 nm); Vidro/ Bi_2Te_3 (50 nm); e Vidro/CdTe(200 nm).

5.3.2 Propriedades estruturais e de superfície dos filmes finos de Bi_2Te_3 sobre vidro

A amostra de Bi_2Te_3 foi crescida em vidro para permitir a caracterização por AFM da sua superfície. Na imagem ampliada da Figura 5.8(a), observa-se um grão arredondado sobre uma estrutura triangular com degraus, remanescente de uma formação em espiral, semelhante ao observado em nosso trabalho anterior com Bi_2Te_3 crescido em GaAs(001). A área na Figura 5.8(b) mostra uma região ampliada sem grãos grandes, com rugosidade quadrática média de apenas 3 nm. Contudo, considerando as estruturas granuladas da Figura 5.8(a), a rugosidade atinge 10 nm. A organização geométrica é notável, exibindo arranjo cristalino do filme fino depositado em substrato amorfo de vidro, similar ao observado em substratos cristalinos [174,175]. O perfil na Figura 5.8(c) mostra

o degrau típico de empilhamento de camadas quintuplas (QLs) com 1,1 nm, obtido da região incluída na parte inferior da Figura 5.8(c), que é um recorte da Figura 5.8(b).

Os resultados de AFM para a amostra de vidro/ Bi_2Te_3 / CdTe são mostrados nas Figuras 5.8(d) e 5.8(e). A rugosidade superficial do CdTe é significativamente maior, atingindo 30 nm, valor próximo ao medido para CdTe crescido diretamente em $\text{Si}(111)$ [1], devido à alta temperatura do substrato. A distribuição de alturas segue um perfil bem definido (Figura 5.8(e)), com altura pico-vale máxima de aproximadamente 50 nm, conforme mostrado pelos perfis na inserção da Figura 5.8(f).

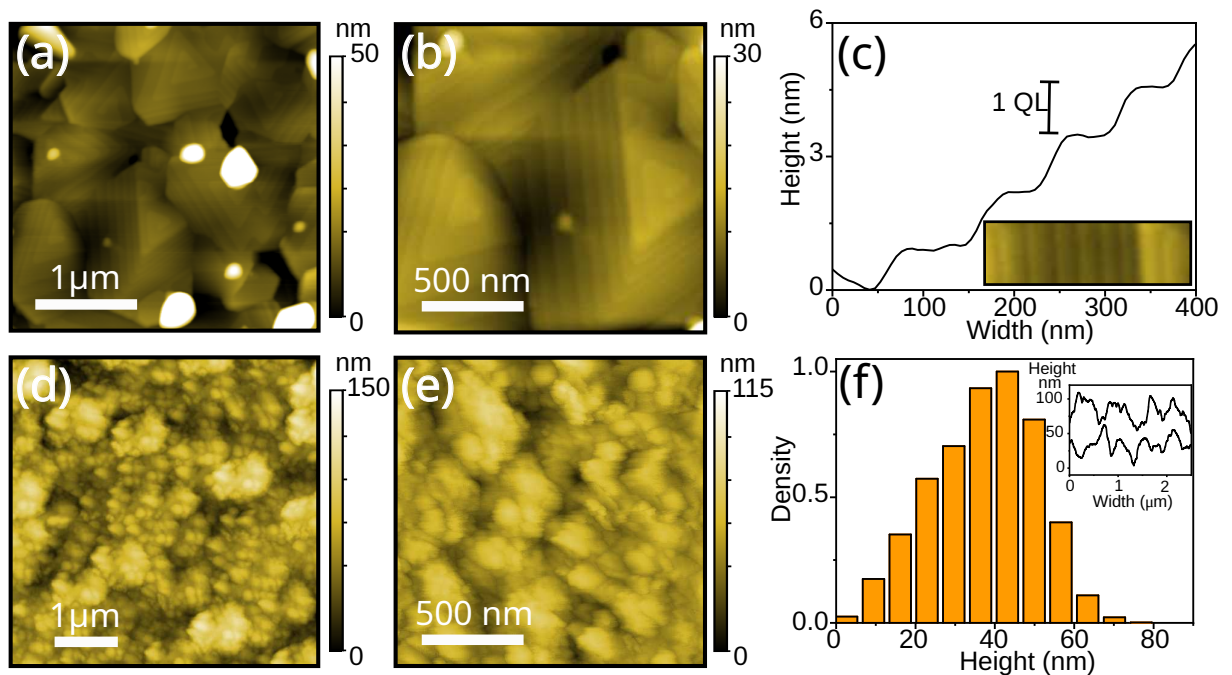


Figura 5.8 – (a) e (b) Imagens de topografia AFM da superfície de Bi_2Te_3 depositada em substrato de vidro. (c) Perfil de altura ao longo da linha indicada na imagem incluída na parte inferior, revelando degraus correspondentes às camadas quintuplas de Bi_2Te_3 . (d) e (e) Imagens AFM da superfície de CdTe crescida sobre vidro/ Bi_2Te_3 . (f) Distribuição de altura da superfície de CdTe . A inclusão na parte superior em (f) mostra dois perfis superficiais representativos.

A Figura 5.9 mostra uma imagem em corte transversal das interfaces $\text{CdTe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{vidro}$. A Figura 5.9(a) revela uma interface abrupta entre os 75 nm de CdTe e os 50 nm subjacentes de Bi_2Te_3 . A rugosidade na superfície superior do CdTe é notavelmente maior que na interface lisa $\text{CdTe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (Figura 5.9(a)), em concordância com os resultados da Figura 5.8. Ambos os materiais exibem estruturas atômicas bem ordenadas, conforme observado na Figura 5.9(b), confirmando que o Bi_2Te_3 se orienta no vidro devido à sua anisotropia intrínseca, permitindo o crescimento de CdTe orientado com interface atômica

alinhada. O Bi_2Te_3 apresenta claramente camadas quintuplas empilhadas, separadas por gaps de van der Waals, como esperado para estruturas de alta qualidade [174]. Duas linhas horizontais tracejadas nas Figuras 5.9(b) e 5.9(c) indicam gaps de van der Waals consecutivos, identificando camadas quintuplas de aproximadamente 1 nm. É interessante que, a interface $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CdTe}$ não segue um simples empilhamento cúbico-sobre-camada-quintupla. Em vez de terminar com uma QL completa de Bi_2Te_3 , a interface inicia com um gap de vdW, seguido por uma camada atômica de Te e Bi, antes da transição para a estrutura de CdTe (Figuras 5.9(b)-(c)). Isso sugere uma configuração de ligação não convencional na interface.

A Figura 5.9(d) ilustra a estrutura cristalina da camada quintupla de Bi_2Te_3 (Bi = amarelo, Te = verde) com orientações $[001]$ para cima e $[110]$ saindo da página. Sobre esta estrutura, o CdTe (Cd = azul) está orientado com $[111]$ para cima e $[01\bar{1}]$ saindo da página. O CdTe exibe um desacoplamento visível na ilustração, destacado pelo gradiente preto. Apesar disso, o alinhamento atômico é preservado, como indicado pelos retângulos brancos na Figura 5.9(c). Na vista superior, o Bi_2Te_3 ($[001]$ para cima) e o CdTe ($[111]$ para cima) exibem formato hexagonal.

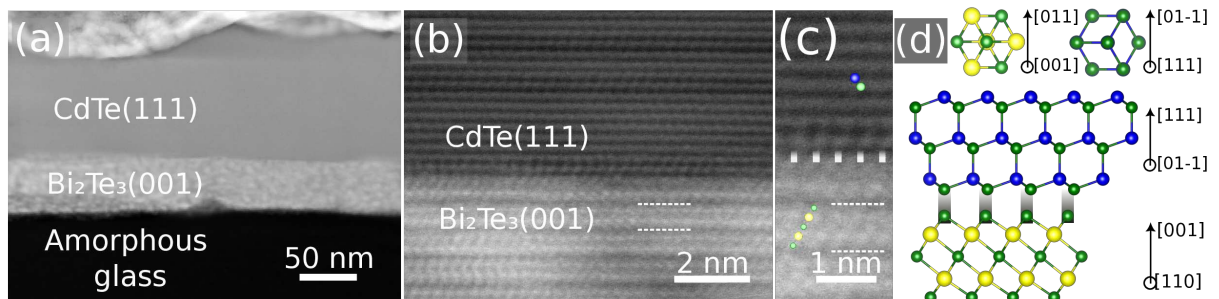


Figura 5.9 – (a) Imagem em corte transversal das camadas de $\text{CdTe}(111)$ e $\text{Bi}_2\text{Te}_3(001)$ crescidas em substrato de vidro. (b) Imagem HRSTEM em corte transversal mostrando a interface nítida entre as camadas de $\text{CdTe}(111)$ bem orientado e $\text{Bi}_2\text{Te}_3(001)$. (c) Imagem HRSTEM ampliada da interface, destacando as colunas atômicas de Te (verde), Bi (amarelo) e Cd (azul). (d) Ilustração esquemática mostrando as visões em corte transversal e superior das estruturas atômicas de Bi_2Te_3 e CdTe , destacando o crescimento epitaxial do $\text{CdTe}(111)$ cúbico sobre a superfície hexagonal de van der Waals do Bi_2Te_3 .

O resultado de HRXRD realizada na amostra de vidro/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CdTe}$ é apresentada na Figura 5.10(a), revelando picos de Bi_2Te_3 excepcionalmente nítidos correspondentes às reflexões (003) , (006) , (0015) e (0018) , juntamente com um pico de $\text{CdTe}(111)$. Este padrão distinto confirma a natureza altamente orientada de ambas as camadas. O crescimento do Bi_2Te_3 neste trabalho é muito superior ao do Bi_2Te_3 policristalino, com camadas

de 300 nm e 700 nm de espessura depositadas em vidro [176]. Uma amostra com CdTe foi crescida diretamente no vidro para elucidar o impacto da camada *buffer* de Bi₂Te₃. A HRXRD foi realizada e os resultados são mostrados na Figura 5.10(b), revelando uma amostra policristalina com reflexões (111), (220) e (331) que pertencem à fase cúbica do CdTe. Em vez da escala logarítmica usada na Figura 5.10(a), utilizou-se uma escala linear devido à natureza da amostra na Figura 5.10(b). O fator de estrutura para a reflexão (111) é muito mais intenso do que as outras reflexões [177], o que explica por que o CdTe na amostra tem uma reflexão (111) mais forte.

Para examinar melhor a qualidade do cristal, mapas de recíproco (RSM) são mostrados na Figura 5.10(c) para Bi₂Te₃(006) e CdTe(111) usando a heteroestrutura vidro/Bi₂Te₃/CdTe. Ambos os picos apresentam uma forma elíptica similar, com um ligeiro alargamento na direção q_x devido a defeitos. Este alargamento pode ser explicado por uma camada de CdTe uma ordem de grandeza mais fina do que o filme de CdTe em grafeno [41], demonstrando uma qualidade cristalina similar à epitaxia convencional com alto descasamento de rede, como CdTe(111) em Si(111) [1] e CdTe(001) (ou CdTe(111)) em substratos de GaAs(001) [178]. Este resultado mostra claramente o potencial de usar vidro acessível para crescer Bi₂Te₃ como um caminho para obter materiais II-V de alta qualidade. Em comparação, o RSM do CdTe(111) da amostra de CdTe crescida diretamente no vidro mostrou uma fração do padrão de anel de Debye-Scherrer (Figura 5.10(d)), revelando que o filme está orientado aleatoriamente com uma camada policristalina texturizada. As linhas brancas verticais tracejadas delimitam a largura do mapeamento usado para a amostra vidro/Bi₂Te₃/CdTe, evidenciando que um mapeamento muito maior foi usado nesta amostra, demonstrando que as reflexões (111) têm anéis, indicando uma amostra policristalina.

A epitaxia convencional exige uma rigorosa coerência entre o parâmetro de rede da camada a ser crescida e o substrato a ser utilizado para suprimir a formação de defeitos, o que frequentemente requer o uso de substratos monocristalinos caros, aumentando o custo total de fabricação. Como uma alternativa promissora, a epitaxia de van der Waals [179] relaxa os requisitos de descasamento de rede e permite a deposição de filmes cristalinos de alta qualidade mesmo em substratos com alto descasamento de rede [174, 180] ou até mesmo em substratos amorfos [176], devido às interações de van der Waals entre o substrato e a camada. Embora trabalhos anteriores mostrem o crescimento de CdTe em SiO₂/Si usando um *buffer* de grafeno monocristalino [41], o grafeno apresenta limitações

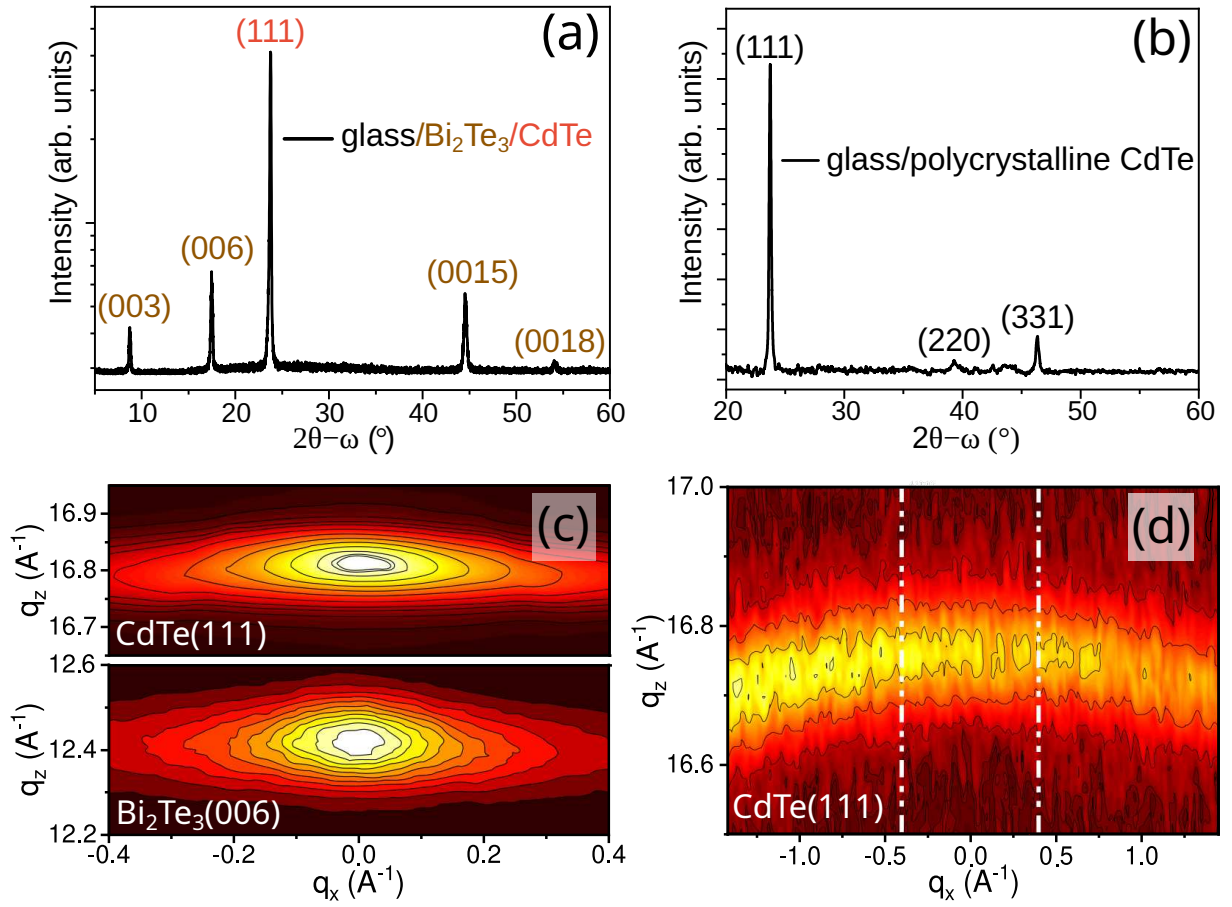


Figura 5.10 – (a) HRXRD da estrutura vidro/Bi₂Te₃/CdTe. (b) HRXRD da estrutura vidro/CdTe. (c) RSM da estrutura vidro/Bi₂Te₃/CdTe. (d) RSM da estrutura vidro/CdTe.

na fabricação em múltiplos passos, contato elétrico [41, 42] ou apresenta uma camada de CdTe policristalino de baixa qualidade [181].

A seleção de telureto de bismuto (Bi₂Te₃) como plataforma de crescimento para CdTe neste trabalho é estrategicamente motivada. Primeiro, o Bi₂Te₃ possui uma estrutura cristalina romboédrica com planos atômicos naturalmente em camadas unidos por forças de van der Waals. Tal material em camadas fornece uma superfície ideal para crescimento epitaxial vdW. Segundo, o Bi₂Te₃ foi demonstrado com sucesso como uma camada de contato estável e livre de cobre em células solares de CdTe, oferecendo melhor desempenho em longo prazo [176, 182]. Em contraste, os contatos convencionais de cobre (Cu) podem difundir para a camada janela, degradando a estabilidade e eficiência do dispositivo [182]. Além disso, o próprio bismuto (Bi) mostrou potencial como dopante em CdTe, capaz de melhorar o desempenho da célula solar [183]. O composto à base de telúrio, Bi₂Te₃, é altamente compatível com ambientes de crescimento de CdTe, suportando processos de deposição em grande área e escalabilidade industrial.

5.4 Crescimento via epitaxia por feixe molecular e caracterização de MnBi_2Te_4 sobre $\text{GaAs}(001)$

5.4.1 Crescimento dos filmes finos de MnBi_2Te_4 sobre $\text{GaAs}(001)$

Os filmes de MnBi_2Te_4 foram crescidos em substratos de $\text{GaAs}(001)$ não dopados em um sistema MBE. Ambos os casos foram usados os mesmos fluxos de Bi_2Te_3 estabelecidos na subseção 5.2.1. Os substratos termodesoxidados a $580\text{ }^\circ\text{C}$, imediatamente antes do crescimento. O crescimento é conduzido em um ambiente rico em Te, sob uma pressão de fundo de 10^{-8} Torr. O trabalho está dividido em dois conjuntos de amostras. Para o conjunto 1, estuda-se o efeito da temperatura do substrato na faixa de 360 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo a temperatura da célula de Mn fixa ($840\text{ }^\circ\text{C}$). Para o conjunto 2, investiga-se a variação da temperatura da célula de Mn ($820\text{ }^\circ\text{C}$, $840\text{ }^\circ\text{C}$, $860\text{ }^\circ\text{C}$ e $880\text{ }^\circ\text{C}$), mantendo a temperatura do substrato fixa em $380\text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.2 Propriedades estruturais e de superfície dos filmes finos de MnBi_2Te_4 sobre $\text{GaAs}(001)$

As propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de MnBi_2Te_4 , em função da temperatura do substrato, foram investigadas por HRXRD, XRR e AFM, conforme mostrado na Figura 5.11. Para esse conjunto de amostras, a temperatura da célula de Mn foi mantida fixa em $840\text{ }^\circ\text{C}$ e três temperaturas de substrato ($360\text{ }^\circ\text{C}$, $380\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$) foram utilizadas. A espessura e a rugosidade foram determinadas pelo ajuste das curvas de XRR. As espessuras obtidas para as temperaturas de substrato de $360\text{ }^\circ\text{C}$, $380\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$ foram de 53 nm , 48 nm e 47 nm , respectivamente, conforme mostrado nas Figura 5.11(a), (b) e (c). Como o tempo de crescimento foi o mesmo para todas as amostras (120 min), a redução da taxa de crescimento com o aumento da temperatura do substrato resulta de um processo de dessorção dependente da temperatura. A rugosidade superficial do MnBi_2Te_4 foi de $1,1\text{ nm}$, $2,0\text{ nm}$ e $3,0\text{ nm}$ para temperaturas de substrato de $360\text{ }^\circ\text{C}$, $380\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

As Figura 5.11(d), (e) e (f) apresentam os padrões de HRXRD das amostras crescidas nas temperaturas de substrato de $360\text{ }^\circ\text{C}$, $380\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Na Figura 5.11(d), indica-se em azul os picos de MnBi_4Te_7 e em vermelho os picos de MnBi_2Te_4 . Na Figura 5.11(e), rotula-se as reflexões (00L) do MnBi_2Te_4 . Para a tem-

peratura de substrato de 360 °C (Figura 5.11(d)), aparece um pico largo na posição do MnBi_2Te_4 , localizado entre duas reflexões adjacentes de MnBi_4Te_7 . Esta observação é evidente para o pico MnBi_2Te_4 (006) localizado entre MnBi_4Te_7 (003) e (004), e para o MnBi_2Te_4 (00.18), que se encontra entre MnBi_4Te_7 (009) e (00.10). Adicionalmente, os picos MnBi_2Te_4 (009), (00.15) e (00.11) deslocam-se na direção dos picos vizinhos MnBi_4Te_7 (005), (008) e (00.11), respectivamente. Este comportamento indica que a baixa temperatura do substrato induz a formação de outras fases, possivelmente devido à incorporação de Te na estrutura como resultado da baixa taxa de re-evaporação de Te, conforme observado no crescimento epitaxial de Bi_2Te_3 [122]. Para a temperatura de substrato de 380 °C (Figura 5.11(e)), o padrão de difração apresentou picos (00L) bem definidos, indicando uma fase MnBi_2Te_4 estequiométrica e de alta qualidade, em concordância com outros trabalhos [184, 185]. Na temperatura de substrato de 400 °C (Figura 5.11(f)), o padrão de difração mostrou um resultado similar ao da Figura 5.11(e), acompanhado por um pico indicado pelo asterisco em torno de $1,99 \text{ \AA}^{-1}$ com um pequeno ombro à esquerda. Nesta região, encontram-se as posições teóricas de $1,87 \text{ \AA}^{-1}$, $1,98 \text{ \AA}^{-1}$, $1,99 \text{ \AA}^{-1}$ e $2,03 \text{ \AA}^{-1}$ para $\text{MnTe}(002)$ e $\text{MnTe}(101)$ hexagonais, $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(107)$ e $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}(00.33)$, respectivamente. Como as posições são muito próximas, técnicas complementares seriam necessárias para confirmação. Independentemente da identificação correta desta reflexão, ao aumentar a temperatura do substrato, o efeito de dessorção de Te ou Bi (mais voláteis) pode perturbar a sequência correta de empilhamento do MnBi_2Te_4 e favorecer a formação de outras fases.

As Figura 5.11(g)-(k) mostram as medidas de AFM para as amostras crescidas nas três temperaturas de substrato. O resultado é similar para todas as amostras: uma superfície lisa com aglomerados dispersos ao longo do filme, excedendo 50 nm de altura. A rugosidade RMS obtida a partir de imagens de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ foi de 10 nm, 12 nm e 20 nm para temperaturas de substrato de 360 °C, 380 °C e 400 °C, respectivamente, enquanto as rugosidades RMS foram de 1,5 nm, 3,0 nm e 5,0 nm quando não se consideram as estruturas maiores (aglomerados) sobre o fundo liso. Estes valores estão mais próximos daqueles estimados pelo ajuste de XRR das Figura 5.11(a)-(c), que são uma média da amostra como um todo. Como pode ser visto nas Figura 5.11(g)-(h), (i)-(j) e (k)-(l), a densidade de grãos de nucleação aumenta com o aumento da temperatura do substrato, mostrando uma tendência para a formação de aglomerados.

Os fluxos de Mn influenciam significativamente a formação do MnBi_2Te_4 , levando

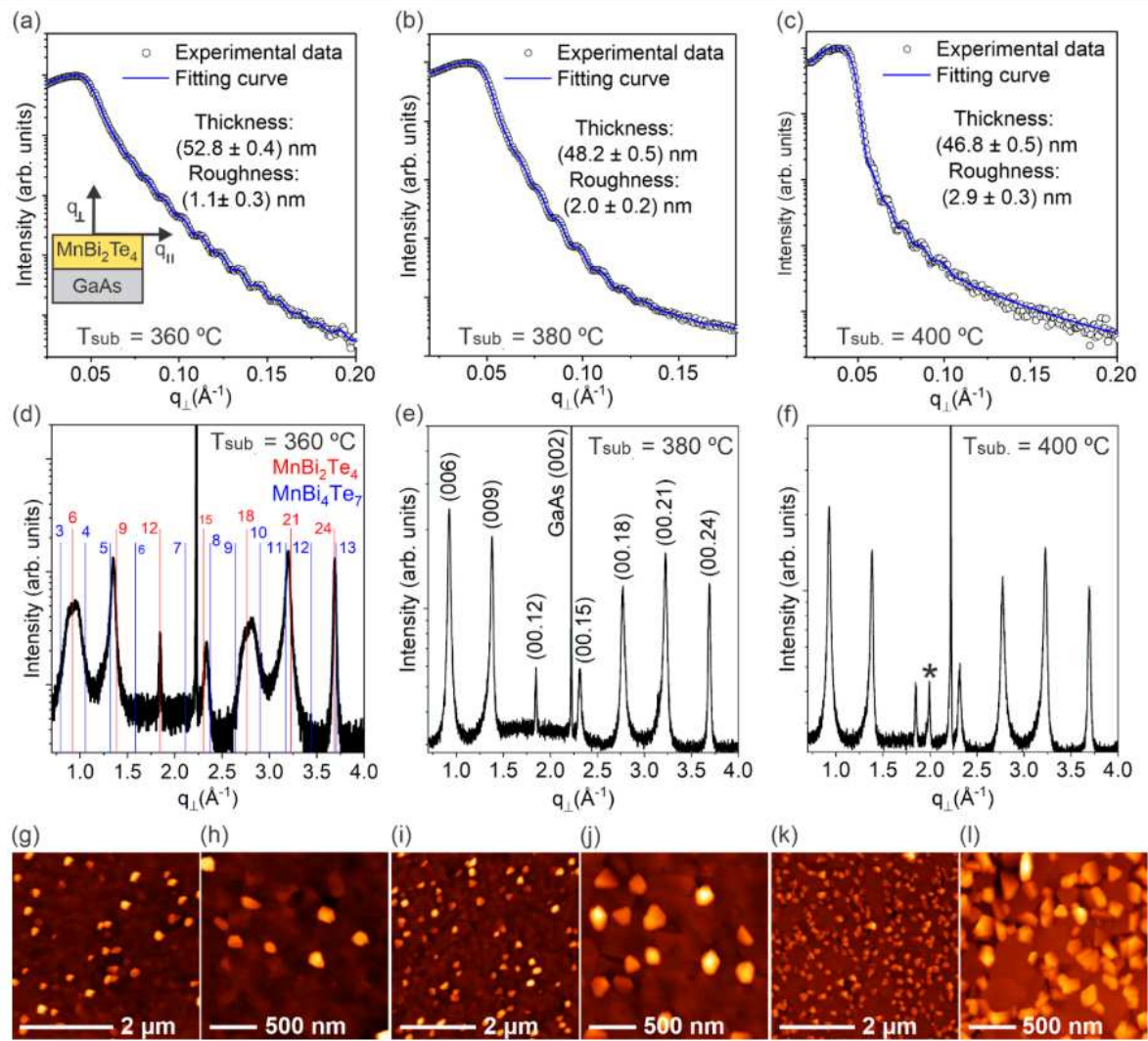


Figura 5.11 – Dados de XRR juntamente com curvas de ajuste para temperaturas de substrato de (a) 360 °C, (b) 380 °C e (c) 400 °C, e HRXRD para (d) 360 °C, (e) 380 °C e (f) 400 °C. Imagens de AFM correspondentes às temperaturas de substrato de (g)–(h) 360 °C, (i)–(j) 380 °C e (k)–(l) 400 °C.

à formação de fases ricas ou pobres em Mn. Para investigar essa dependência, uma série de amostras foi crescida sob diferentes condições de fluxo de Mn, variando a temperatura da célula de efusão de Mn. As medidas de XRR são mostradas na Figura 5.12 para temperaturas da célula de Mn de Figura 5.12(a) 820 °C, Figura 5.12(b) 840 °C, Figura 5.12(c) 860 °C e Figura 5.12(d) 880 °C. As espessuras obtidas pelo ajuste das curvas são 43 nm, 48 nm, 59 nm e 69 nm, respectivamente. Todas as amostras foram crescidas com o mesmo tempo de crescimento (120 min), o que mostra uma influência do fluxo de Mn na espessura das estruturas. A rugosidade superficial permaneceu aproximadamente em 2 nm para a maioria das amostras, exceto para $T_{Mn} = 880$ °C (Figura 5.12(d)), em que aumentou para 3 nm.

Os resultados de HRXRD para Figura 5.12(e) 820 °C, Figura 5.12(f) 830 °C, Figura 5.12(g) 840 °C e Figura 5.12(h) 860 °C revelam as mesmas estruturas identificadas na Figura 5.12(e), indicando uma razoável estabilidade da estequiometria do MnBi_2Te_4 . No entanto, varreduras em q mais ruidosas estão presentes para as amostras crescidas em $T_{Mn} = 820^\circ\text{C}$ e $T_{Mn} = 880^\circ\text{C}$, indicando uma qualidade cristalina inferior. Além disso, para $T_{Mn} = 880^\circ\text{C}$ (Figura 5.12(h)), aparece novamente um pico na mesma posição de $1,99 \text{ \AA}^{-1}$, conforme marcado por um asterisco na Figura 5.12(f), além de picos de difração adicionais em torno de $1,84 \text{ \AA}^{-1}$ e $3,75 \text{ \AA}^{-1}$ correspondentes ao MnTe com estrutura tipo NiAs, conforme relatado em outros trabalhos [133, 186–188]. Por outro lado, $T_{Mn} = 820^\circ\text{C}$, 840°C e 860°C exibem reflexões bem definidas em posições que indicam um estrutura de MnBi_2Te_4 .

As Figuras 5.12(i)-(j), Figuras 5.12(k)-(l), Figuras 5.12(m)-(n) e Figuras 5.12(o)-(p) apresentam os resultados de AFM para as amostras crescidas com temperaturas da célula de Mn de 820 °C, 840 °C, 860 °C e 880 °C, respectivamente. A rugosidade, medida em uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, foi significativamente maior do que a obtida por XRR devido à presença de grãos superficiais, conforme discutido anteriormente (Figura 5.11). Com exceção da amostra crescida em $T_{Mn} = 880^\circ\text{C}$, que apresentou rugosidade de 22 nm, todas as outras tiveram rugosidade em torno de 10-12 nm. Novamente, considerando apenas as partes planas das imagens de AFM, a rugosidade foi de aproximadamente 5 nm para $T_{Mn} = 880^\circ\text{C}$ e 2-3 nm para as demais. Esses valores estão mais próximos daqueles estimados pelo ajuste de XRR. Os grãos observados apresentaram geometrias triangulares e hexagonais, consistentes com a estrutura cristalina romboédrica, conforme mostrado no detalhe da Figura 5.12(l). À medida que a temperatura da célula de Mn aumenta, a nucleação resulta em grandes domínios seguindo um formato mais circular, o que pode indicar uma difusão média mais curta do Mn. Em geral, os resultados demonstram que a fase razoavelmente estequiométrica MnBi_2Te_4 pode ser estabilizada em uma ampla faixa de fluxos de Mn utilizando as receitas de crescimento desenvolvidas neste trabalho.

Medidas de mapas do espaço recíproco (Figura 5.13) foram realizadas em torno dos picos de difração de Bragg das reflexões ímpares (009) e pares (00.24) para analisar a correlação entre os fluxos de Mn e a formação da fase MnBi_2Te_4 . À medida que o fluxo de Mn aumenta, ocorre um pequeno desvio (para valores maiores de q_\perp) ao variar a temperatura da célula de efusão de Mn de 820 °C (Figura 5.13(a)) para 840 °C (Figura 5.13(b)), permanecendo constante para temperaturas mais altas, como mostrado

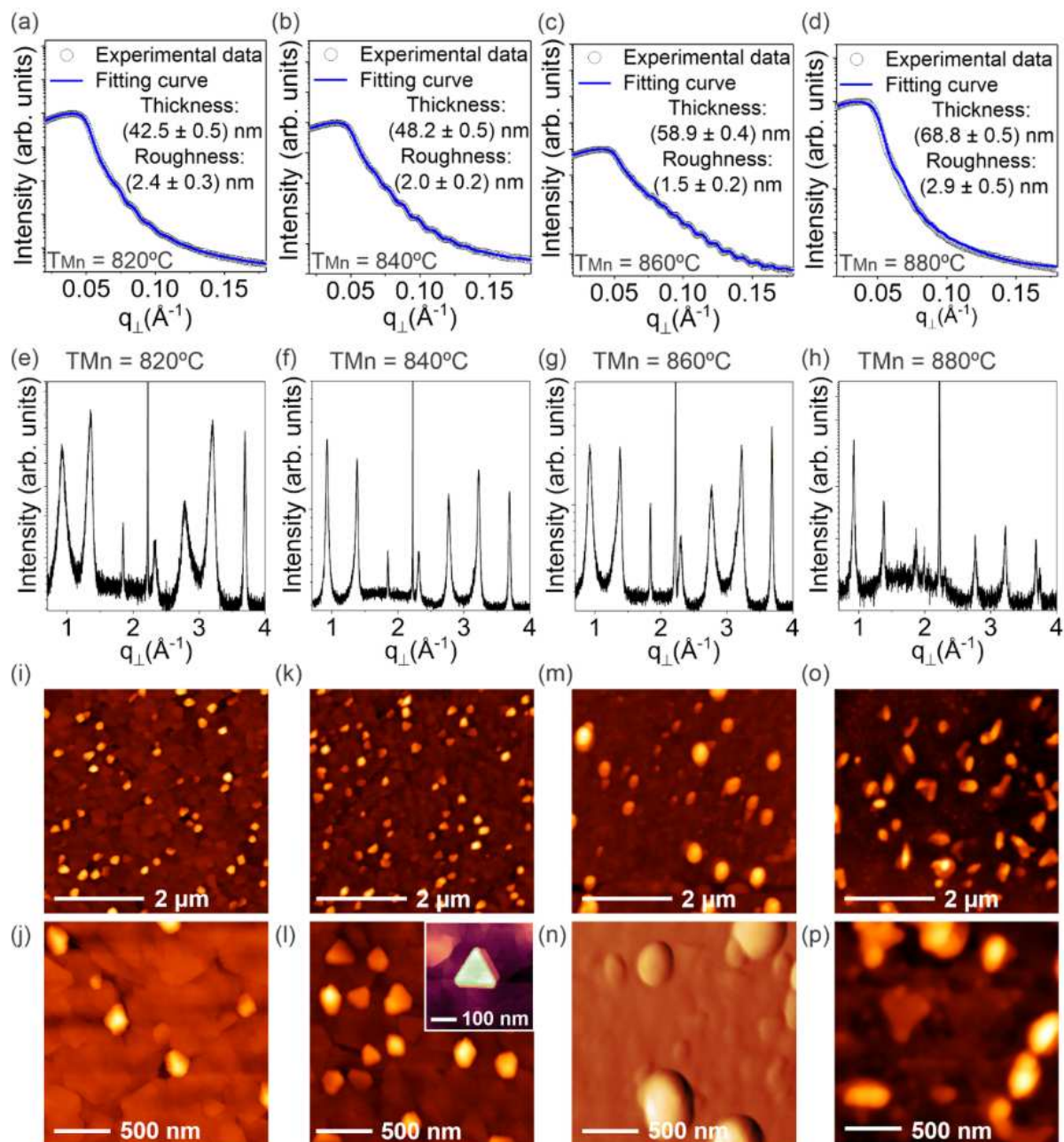


Figura 5.12 – Caracterização estrutural sob variados fluxos de Mn. Resultados de XRR e HRXRD para diferentes T_{Mn} . Dados de XRR com curvas de ajuste para temperaturas da célula de fusão de Mn puro de (a) 820 °C, (b) 840 °C, (c) 860 °C e (d) 880 °C, enquanto os HRXRD são mostrados para (e) 820 °C, (f) 840 °C, (g) 860 °C e (h) 880 °C. Imagens de AFM correspondentes às temperaturas de Mn de (i)-(j) 820 °C, (k)-(l) 840 °C, (m)-(n) 860 °C e (o)-(p) 880 °C Celsius, (i)-(j) 380 °C e (k)-(l) 400 °C.

nas Figuras 5.13(c) e 5.13(d) para 860 °C e 880 °C, respectivamente. Isso indica que o pico analisado desloca do $\text{MnBi}_4\text{Te}_7(005)$ para o $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ conforme o número de Bi_2Te_3 vai reduzindo, em um comportamento similar ao visto em Figura 5.11. Em contraste, a reflexão (00.24) desloca-se na direção oposta (para valores menores de q_{\perp}) com o aumento do fluxo de Mn, mantendo-se constante para as temperaturas de 860 °C e 880 °C. Na direção do plano (q_{\parallel}), observa-se um espalhamento difuso apreciável tanto para o $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ quanto para $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(00.24)$ em toda a série, quase independente da temperatura do Mn, sendo mais pronunciado para a amostra crescida com $T_{Mn} = 880$ °C (Figuras 5.13(d) e 5.13(h)). Além disso, o $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(00.24)$ é mais largo que o $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ na direção do plano em todo o conjunto de amostras da Figura 5.13, indicando maior sensibilidade à presença de defeitos na estrutura, como mosaicidade. Na direção fora do plano (q_{\perp}), o RSM do $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ é mais assimétrico para a amostra crescida com $T_{Mn} = 820$ °C (Figura 5.13(a)). Este resultado indica que esta reflexão é mais sensível a erros de empilhamento, como a inclusão de mais camadas quintuplas na estrutura, devido à baixa temperatura da célula de Mn utilizada. A baixa qualidade cristalina da amostra crescida com $T_{Mn} = 880$ °C é evidente pela sua alongação na direção do plano e aumento do espalhamento difuso, como mostrado nas Figuras 5.13(g) e 5.13(h). Além disso, a fase MnTe não está bem orientada, conforme indicado por um pico mais amplo e difuso na vizinhança da reflexão (00.24) em torno de $3,75 \text{ \AA}^{-1}$, conforme discutido na Figura 5.12(h).

Em geral, a amostra crescida com $T_{Mn} = 840$ °C revela uma reflexão (009) estreita com formato de diamante e espalhamento difuso mínimo na direção fora do plano, indicando a mais alta qualidade cristalina. Em contraste, a amostra crescida com $T_{Mn} = 820$ °C, o pico aparece mais amplo e alongado na direção fora do plano, sugerindo uma qualidade cristalina inferior. A reflexão (00.24) não apresenta mudança apreciável para as amostras com temperaturas entre $T_{Mn} = 820$ °C e $T_{Mn} = 860$ °C, como mostrado nas Figuras 5.13(b), (d), (f) e (h).

Para corroborar os resultados de HRXRD mencionados anteriormente, as propriedades de espalhamento dos filmes finos de MnBi_2Te_4 foram modeladas utilizando a teoria dinâmica de difração de raios-X em colaboração com o Professor Sérgio Luiz Morelhão do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF/USP). A estrutura dos filmes $\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{3+x}$ foi modelada com base nas probabilidades de empilhamento, p_A e p_B , de dois blocos estruturais: o bloco A, correspondente à camada septupla (SL) de MnBi_2Te_4 , e

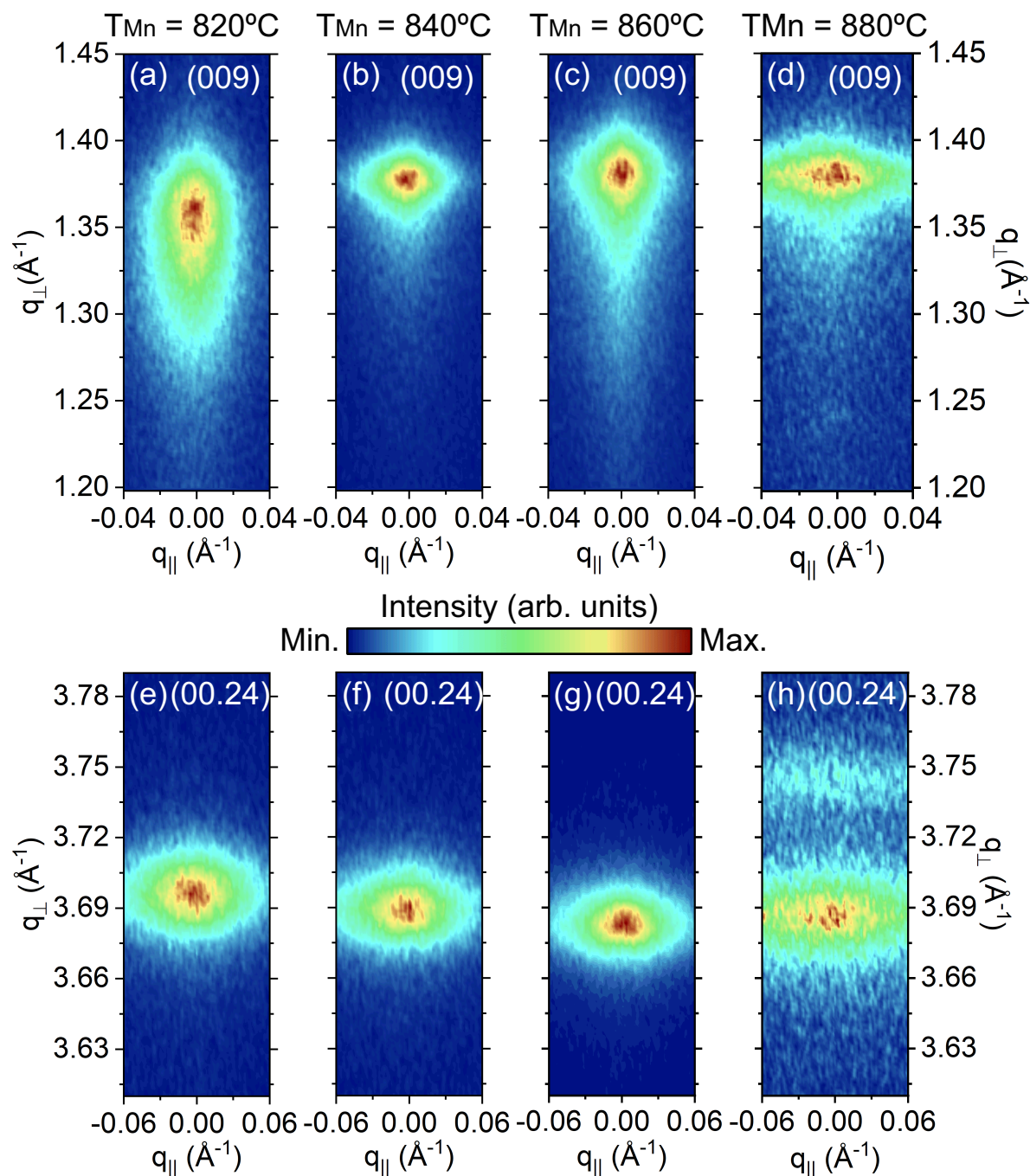


Figura 5.13 – Mapas de espaço recíproco (RSM) para uma reflexão par e uma ímpar do MnBi₂Te₄ de amostras crescidas com diferentes temperaturas da célula de Mn. Reflexão simétrica (009) para (a) 820 °C, (b) 840 °C, (c) 860 °C e (d) 880 °C, e reflexão simétrica (00.24) para (e) 820 °C, (f) 840 °C, (g) 860 °C e (h) 880 °C.

o bloco B, correspondente à camada quintupla (QL) de Bi_2Te_3 como ilustra a Figura 5.14. A p_A (p_B) representa a probabilidade do bloco A (B) ser empilhado diretamente sobre outro bloco A (B). A Figura 5.15(a) mostra o gráfico da composição média do filme (x) em função dessas probabilidades. Ele demonstra claramente que a mesma composição pode ser obtida com diferentes combinações de valores de p_A e p_B . Por exemplo, ao longo da diagonal $p_A = p_B$ do gráfico, a composição média é $x = 0,5$. Contudo, a estrutura do filme ao longo desta diagonal varia significativamente. No canto inferior esquerdo ($p_A \rightarrow 0$ e $p_B \rightarrow 0$), os blocos A e B são empilhados alternadamente, resultando em uma super-rede com período de aproximadamente 2,38 nm (1,36 nm para o bloco A mais 1,02 nm para o bloco B), como exemplificado na Figura 5.14(a) resultando em um MnBi_4Te_7 . No canto oposto ($p_A \rightarrow 1$ e $p_B \rightarrow 1$), a mistura de blocos é minimizada, resultando em filmes onde as duas fases ocorrem separadamente, como exemplificado na Figura 5.14(b).

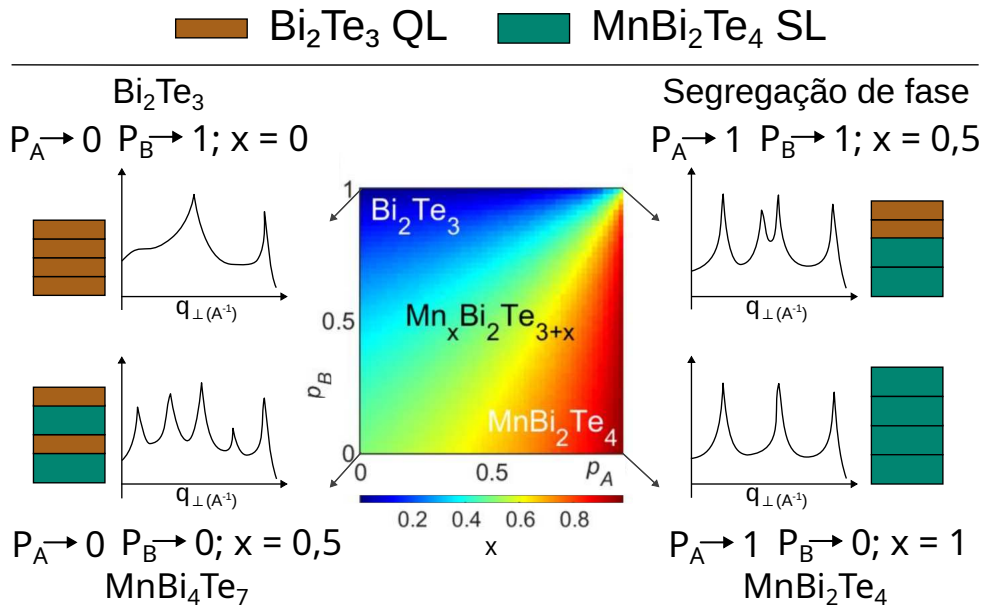


Figura 5.14 – Mapa paramétrico codificado por cores, no qual cada tonalidade está associada a um par (P_A, P_B) . Os quatro casos extremos são enfatizados por meio de perfis simulados e de esquemas em blocos que ilustram o empilhamento das camadas.

O espalhamento de raios X revelou-se uma ferramenta poderosa para investigar o impacto das probabilidades de empilhamento na estrutura do filme [189]. Simulações de varredura-Q no espaço recíproco ao longo da direção normal ao filme, direção [001], identificaram intervalos específicos altamente sensíveis à estrutura do filme [12]. Um desses intervalos é mostrado na Figura 5.15(b), em que várias varreduras-Q são apresentadas para diferentes valores de p_A e p_B . Os picos de difração correspondentes às reflexões

(00.18), (00.21) e (00.24) da fase MnBi_2Te_4 (fase A), (00.15) e (00.18) da fase Bi_2Te_3 (fase B), bem como alguns picos adicionais decorrentes da formação de super-redes são observados nas varreduras-Q. Para simplificar, os picos de reflexão individuais das fases foram identificados como A_ℓ ou B_ℓ , em que ℓ representa o índice de Miller ℓ . Picos específicos foram ainda designados como a, a^* , a^{**} , b, b^* , c e c^* , conforme mostrado na Figura 5.15(b). Três características principais observadas nestas varreduras-Q (Figura 5.15(b)) são particularmente úteis para a análise quantitativa da estrutura e composição do filme: **(i)** O pico a do MnBi_2Te_4 se divide em direção aos picos de super-rede a^* e a^{**} à medida que menos QLs ocorrem, distribuídas aleatoriamente ao longo da espessura do filme [12]; **(ii)** O pico b^* do Bi_2Te_3 emerge no ombro esquerdo do pico b do MnBi_2Te_4 quando as QLs começam a se agrupar, indicando a formação de domínios da fase Bi_2Te_3 (regiões com QLs adjacentes); **(iii)** A largura do pico c ($= c^*$), comum a ambas as fases, não é afetada pela estrutura ou composição do filme.

A partir das varreduras-Q simuladas na Figura 5.15(b), as áreas esperadas dos picos a^* , a^{**} , b^* e b, normalizadas pela área do pico c, são mostradas nas Figuras 5.16(c)-(f). O comportamento irregular das curvas, em vez de variações suaves, decorre das incertezas no ajuste simultâneo do perfil de linha com quatro funções pseudo-Voigt (PV) (picos a^* , a^{**} , b^* e b), em que a sobreposição de picos aumenta a complexidade do ajuste. O pico c é ajustado separadamente com outra função PV. A mesma estratégia de ajuste foram aplicadas às varreduras-Q experimentais nas Figuras 5.15(g)-(i), revelando claramente as contribuições dos quatro picos mencionados. A contribuição relativa de cada pico é sumarizada na Tabela 4. Conclui-se, portanto, que: **1.** Para 820°C , $a^{**}/c > a^*/c$ e $b^*/c > b/c$, correspondendo a $p_A \approx p_B \approx 0,6 \pm 0,1$. Observam-se numerosas QLs distribuídas aleatoriamente no filme, com várias QLs adjacentes entre si; **2.** Para 840°C , $a^*/c > a^{**}/c$ e $b/c > b^*/c$, o que ocorre quando $p_A \approx 0,8 \pm 0,1$ e $p_B < 0,5$, indicando uma redução significativa no número de QLs no filme; **3.** Para 860°C , $a^*/c > a^{**}/c$ e $b^*/c \gtrsim b/c$, o que ocorre quando $p_A \approx 0,8 \pm 0,1$ e $p_B > 0,7$, indicando uma tendência acentuada para segregação de fases. Este resultado corrobora as discussões e resultados apresentados nas Figuras 5.12 e 5.13.

A Figura 5.16 exibe resultados representativos das fases com baixo teor de Mn ($T_{\text{Mn}} = 820^\circ\text{C}$), ideal ($T_{\text{Mn}} = 840^\circ\text{C}$) e rica em Mn ($T_{\text{Mn}} = 880^\circ\text{C}$), obtidos a partir de medições de HRTEM ao longo da direção de crescimento [001]. Observam-se as camadas septuplas (SLs) de MnBi_2Te_4 separadas por lacunas de van der Waals (regiões mais

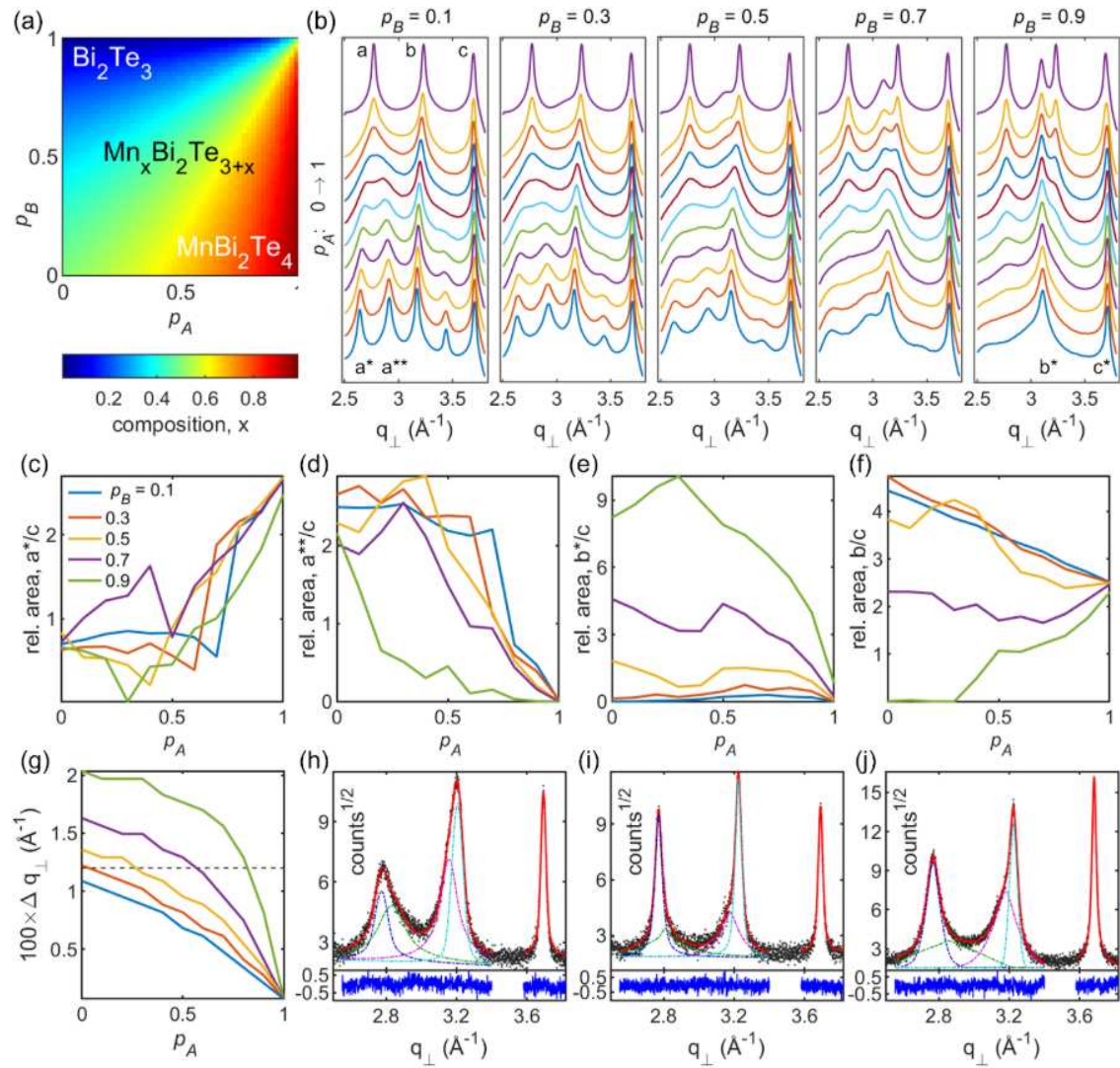


Figura 5.15 – a) Composição x em função das probabilidades de empilhamento p_A e p_B . b) Q-scans simulados ao longo da direção $[001]$ em função das probabilidades p_A e p_B , em torno dos picos de reflexão (00.18) , (00.21) e (00.24) da fase MnBi_2Te_4 , aqui rotulados como picos a, b e c, respectivamente. Os picos a^* e a^{**} são picos de super-rede, enquanto os picos b^* e c^* correspondem às reflexões (00.15) e (00.18) da fase Bi_2Te_3 . Os picos c e c^* são indistinguíveis entre si. A probabilidade p_A varia de 0 (varredura inferior) a 1 (varredura superior), em passos de 0.1, e a probabilidade p_B varia de 0.1 a 0.9, em passos de 0.2, conforme indicado no topo de cada painel. Cada varredura é obtida pela média de milhares de simulações em filmes com espessura na faixa de 42–43.4 nm. c–f) Áreas relativas dos picos a^*/c , a^{**}/c , b^*/c e b/c , em relação ao pico c, obtidas a partir do ajuste dos perfis de linha dos Q-scans simulados. g) Deslocamento em q_{\perp} do pico c ($= c^*$) em função de p_A para diferentes valores de p_B , em comparação com o deslocamento experimental (linha tracejada) nas Figuras 3e,g. h–j) Q-scans experimentais (pontos dispersos) e curvas ajustadas (linhas vermelhas contínuas), obtidas por ajuste de perfis de linha com funções PV, para filmes com T_{Mn} de h) 820, i) 840 e j) 860 °C. As funções PV sobrepostas representam os picos a^* (linhas azuis tracejadas), a^{**} (linhas verdes tracejadas), b^* (linhas magenta tracejadas) e b (linhas ciano tracejadas). As diferenças nos dados transformados pela raiz quadrada (linhas azuis contínuas) são apresentadas na parte inferior dos Q-scans.

T (°C)	a'/c	a''/c	b'/c	b/c
820	0.783	1.274	1.838	1.732
840	1.374	0.681	0.676	1.701
860	1.057	0.602	1.153	0.945

Tabela 4 – Áreas relativas dos picos obtidas do ajuste de perfil de linha.

escuras). Todas as amostras foram crescidas a uma temperatura do substrato de 380,°C.

As Figuras 5.16(a)–(c) mostram os resultados para a baixa concentração de Mn ($T_{\text{Mn}} = 820,^{\circ}\text{C}$). Conforme esperado, a estrutura apresenta camadas da ordem de 1 nm identificadas como quintuplas camadas (QLs) de Bi_2Te_3 (linha tracejada azul-claro) inseridas entre os SLs de MnBi_2Te_4 (linha tracejada amarela), conforme mostrado nas Figuras 5.16(a)–(c).

Por outro lado, a estrutura ideal ($T_{\text{Mn}} = 840,^{\circ}\text{C}$) exibe uma organização mais ordenada, com maior incidência de SLs de MnBi_2Te_4 (linha tracejada amarela), como mostrado nas Figuras 5.16(d)–(f), quando comparada à estrutura com baixo teor de Mn. O empilhamento MnBi_2Te_4 é claramente visível na Figura 5.16f, disposto como Te–Bi–Te–Mn–Te–Bi–Te. No entanto, certas regiões do filme exibem defeitos. A linha tracejada azul-claro indica defeitos de empilhamento que correspondem a regiões onde uma QL de Bi_2Te_3 se formou em vez de um SL (linha tracejada amarela), conforme observado em trabalhos anteriores sobre o crescimento de MnBi_2Te_4 em Si(111) [133].

Esses defeitos justificam a assimetria (ombro à esquerda) das reflexões $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(00.21)$ nas Figuras 5.11(e) e 5.11(f), que se encontram na região das reflexões $\text{Bi}_2\text{Te}_3(006)$ e $\text{Bi}_2\text{Te}_3(00.15)$. Essas mesmas reflexões do Bi_2Te_3 são responsáveis pelo alargamento das reflexões $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(00.21)$ na Figura 5.12(e), em concordância com os resultados das Figuras 5.16(a)–(c) para a estrutura com baixo teor de Mn.

A seta diagonal vermelha destaca um defeito que se inicia no meio do filme e se propaga diagonalmente. A linha pontilhada vermelha evidencia as lacunas de van der Waals (regiões mais escuras). Seguindo essa linha para o interior do filme, observa-se o desaparecimento de uma camada atômica em favor de uma superposição estrutural, resultando em um erro de empilhamento que contribui para o alargamento na direção do plano (q_{\parallel}), conforme discutido na Figura 5.13.

As Figuras 5.16(g)–(i) apresentam resultados representativos da estrutura rica em

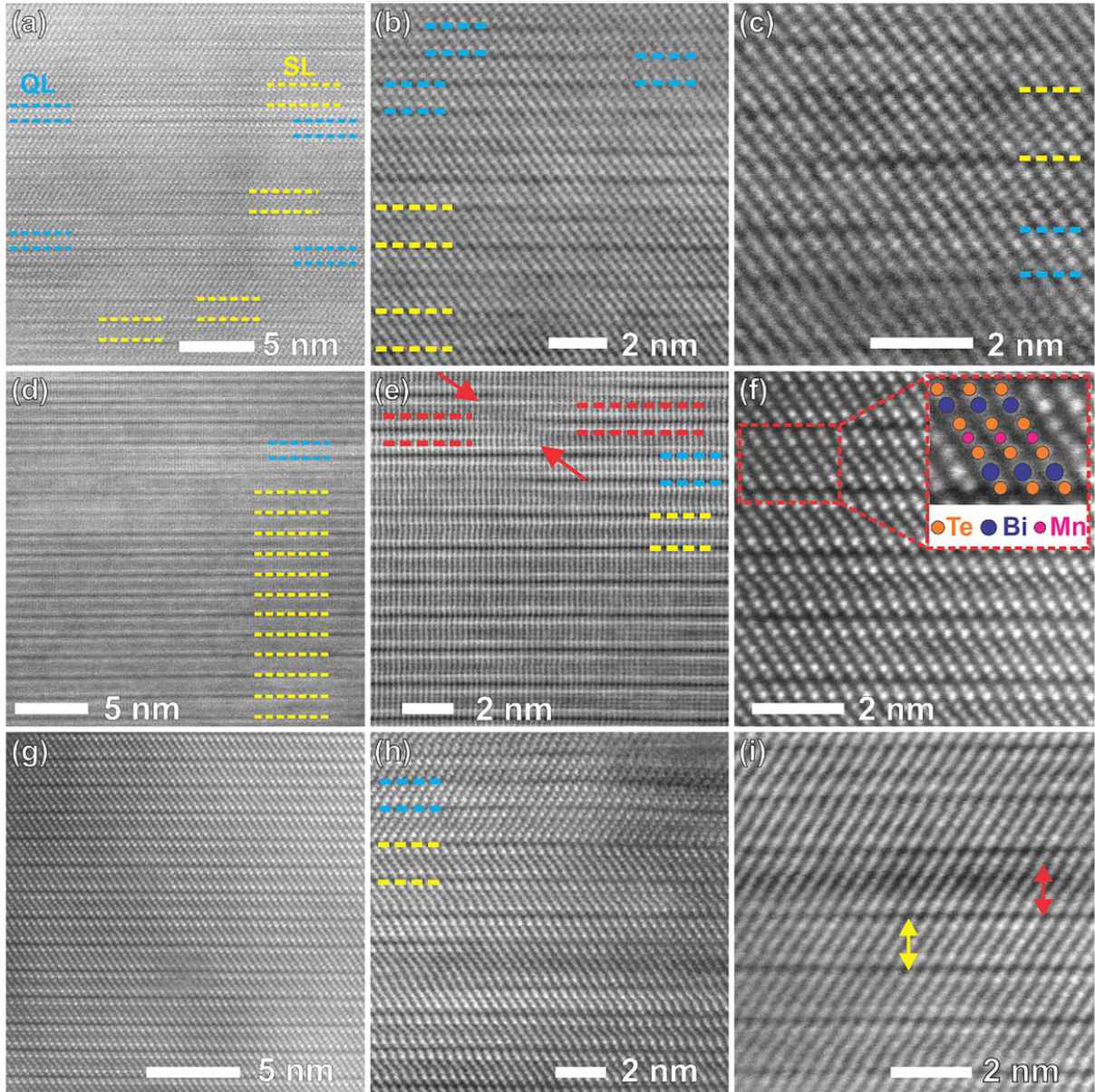


Figura 5.16 – Análises de TEM dos filmes finos de MnBi_2Te_4 com temperaturas da célula de evaporação de Mn em (a)–(c) $T_{\text{Mn}} = 820^\circ\text{C}$, (d)–(e) $T_{\text{Mn}} = 840^\circ\text{C}$ e (g)–(i) $T_{\text{Mn}} = 880^\circ\text{C}$. As QLs e SLs são identificadas por linhas tracejadas em azul-claro e amarelo, respectivamente. As setas diagonais vermelhas e as linhas pontilhadas vermelhas em (e) identificam defeitos discutidos no texto. A imagem de HRTEM, indicando a camada SL, é apresentada em (f). Em (i), a seta vertical amarela identifica uma SL, enquanto a seta vertical vermelha identifica uma camada maior do que a SL, indicando outra estrutura formada localmente.

Mn ($T_{\text{Mn}} = 880^\circ\text{C}$). Observam-se regiões bem ordenadas exibindo SLs de MnBi_2Te_4 (Figura 5.16(g)), enquanto outras regiões (Figura 5.16(h)) apresentam erros de empilhamento, ausência de definição da lacuna de van der Waals e manchas escuras. A Figura 5.16(i) destaca uma dessas regiões escuras e identifica um SL com uma seta vertical

amarela e outra camada com uma seta vertical vermelha, claramente mais espessa que o SL, uma vez que ambas as setas possuem o mesmo comprimento.

Como a intensidade do contraste é aproximadamente proporcional a Z^2 (onde Z é o número atômico), as regiões mais escuras e a presença de camadas mais espessas que um SL podem indicar um desequilíbrio local na estequiometria esperada, considerando $Z = 25, 83$ e 52 para Mn, Bi e Te, respectivamente. Tal comportamento está de acordo com a segregação de fase discutida junto a Figura 5.15 para a estrutura rica em Mn. A microscopia eletrônica de transmissão de varredura utilizada não permite resolver detalhadamente essa estrutura.

Esses resultados indicam uma inhomogeneidade estrutural, com maior concentração de Mn devido à segregação de fases discutida anteriormente (Figura 5.15). O pequeno desvio da estequiometria ideal nas estruturas pobres em Mn e na estrutura ótima reflete os erros intrínsecos de empilhamento durante o crescimento do MnBi_2Te_4 . Ainda assim, nossos resultados de HRXRD, por se tratarem de uma medida global e mais apropriada como valor médio, são suficientemente robustos para confirmar uma resposta majoritária de uma estrutura do tipo MnBi_2Te_4 , mesmo para um sinal mais fraco e ruidoso (Figura 5.16(h)), considerando a estrutura rica em Mn.

Além dos defeitos estruturais observados nas imagens de TEM, defeitos do tipo antisítio Mn/Bi, comumente reportados em MnBi_2Te_4 , também podem estar presentes em nossas amostras. Esses defeitos são conhecidos por atuar como dopantes não intencionais, modificando a concentração de portadores e deslocando o nível de Fermi. A influência desses defeitos pontuais do tipo antisítio na estrutura do MnBi_2Te_4 tem sido estudada por microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura em baixas temperaturas [192].

5.4.3 Propriedades de magnetotransporte de filmes de MnBi_2Te_4 sobre GaAs(001)

5.4.3.1 Crescimento das heteroestruturas de $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ sobre GaAs(001)

Filmes finos de MnBi_2Te_4 e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ foram crescidos em substratos de GaAs(001). Utilizou-se a melhor receita de crescimento previamente estabelecida para o MnBi_2Te_4 . Foram crescidos sobre o GaAs, uma camada de MnBi_2Te_4 (50 nm) e uma camada de MnBi_2Te_4 (50 nm) seguida por uma capa de CdTe. A camada do CdTe foi crescida com a mesma temperatura do substrato usada para o crescimento do MnBi_2Te_4 . A camada de CdTe foi introduzida em uma das amostras para evitar a deterioração da

superfície devido à exposição ao ar atmosférico [134,190,193]. Essa proteção é mandatória para a implementação desses materiais em dispositivos spintrônicos operacionais [194,195]. Estudos recentes também mostraram que a exposição *in situ* ao oxigênio e ao ar podem alterar a resposta eletrônica e magnética do MnBi_2Te_4 [196], o que levaria a dispositivos eletrônicos instáveis que se degradariam naturalmente com o envelhecimento da amostra. Além de proteger os estados de superfície do MnBi_2Te_4 , a camada de CdTe de alta resistividade (usualmente $R_{\text{CdTe}} > 100 \text{ M}\Omega$) abre a possibilidade de integrar isolantes topológicos magnéticos com heteroestruturas II-VI.

5.4.3.2 Propriedades estruturais da heteroestrutura de $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ sobre GaAs(001)

Os resultados de HRXRD mostrados na Figura 5.17(a) confirmam o crescimento epitaxial do MnBi_2Te_4 , exibindo apenas reflexões (00L) bem definidas como já discutido. Adicionalmente, observam-se reflexões do substrato GaAs(002) e GaAs(004) na amostra GaAs/ MnBi_2Te_4 . O padrão HRXRD da amostra GaAs/ $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ exibe características equivalentes, com a presença adicional de reflexões CdTe(111) e CdTe(222) em suas posições esperadas [177]. Para investigar adicionalmente a qualidade cristalina das amostras, RSM foram realizados em torno das reflexões $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ e CdTe(111) na amostra GaAs/ $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ (Figura 5.17(b)). Os resultados mostram que o MnBi_2Te_4 apresenta qualidade cristalina similar à relatada em trabalhos anteriores [180]. A reflexão CdTe(111) aparece mais alongada no plano (q_{\parallel}) que a reflexão $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$, indicando que, apesar de ambos estarem com boa qualidade cristalina, o filme fino de CdTe apresenta maior densidade de defeitos. A medida assimétrica do CdTe(153) mostra um comportamento semelhante.

A Figura 5.17(e) e 5.17(f) mostram a topografia (AFM) da amostra sem capa de CdTe. É possível ver triângulos e degraus em 5.17(e) devido a estrutura cristalina do material, no entanto grãos maiores são vistos por toda a superfície 5.17(f) como já reportado aqui. O CdTe apresenta a superfície granular, e com baixa rugosidade 5.17(g).

Imagens de HRTEM na Figura 5.17(h) revelam um arranjo atômico altamente ordenado, consistente com a estrutura esperada de camadas sétuplas (SL) do MnBi_2Te_4 como já discutido. Os limites das SLs são indicados pelas linhas brancas pontilhadas situadas no *gap* de Van der Waals (Figura 5.17(h)). Apesar dos desafios de crescer CdTe em material van der Waals devido ao fraco ligamento interfacial, o filme de CdTe adota a mesma orientação cristalográfica e permanece totalmente relaxado. A interface entre

CdTe e MnBi_2Te_4 é ressaltada em Figura 5.17(h). Um *twin boundary* aparece no filme de CdTe aproximadamente três células unitárias após a interface. Esse tipo de defeito é um comumente observado em camadas epitaxiais de CdTe crescidas em Si(111) [1] e GaAs(001) [197]. Regiões livre de defeitos e ricas em defeitos são destacadas nas Figuras 5.17(q) e 5.17(r), respectivamente. Esse tipo de defeito, como visto vários em Figura 5.17(d) deve ser o principal responsável pelo alargamento no plano do CdTe mostrado na Figura 5.17(b).

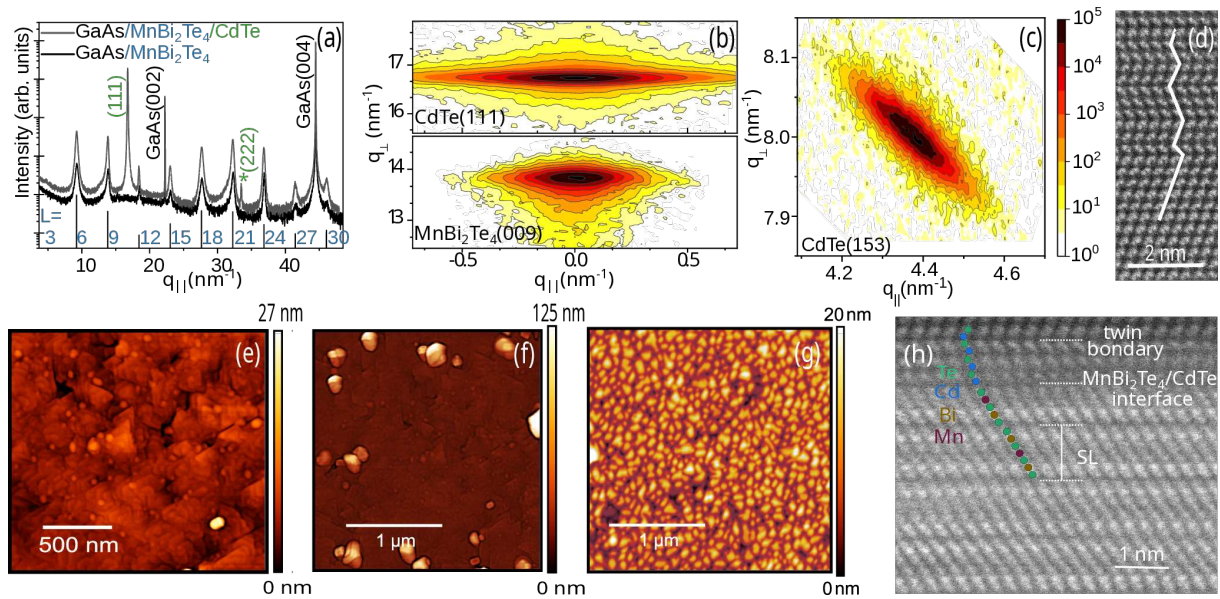


Figura 5.17 – Caracterização estrutural das amostras MnBi_2Te_4 e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ crescidas sobre GaAs. (a) Padrões de difração de raios-X de alta resolução (HRXRD) de ambas as amostras, mostrando apenas reflexões (00L) do MnBi_2Te_4 e reflexões adicionais (111) e (222) do CdTe na amostra com proteção. (b) Mapa simétrico do espaço recíproco (RSM) em torno das reflexões $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(009)$ e $\text{CdTe}(111)$. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão por varredura de alta resolução (HRSTEM) da interface CdTe/ MnBi_2Te_4 . A região livre de defeitos e os limites de geminação no CdTe são mostrados em (q) e (r).

5.4.4 Propriedades eletrônicas e magnéticas de filmes fino de MnBi_2Te_4

A Figura 5.18 mostra a curva média dI/dV (linha azul sólida) de MnBi_2Te_4 com variações medidas (área azul sombreada). Neste caso, a propriedade topológica é confirmada pela densidade de estados finita entre $-0,3\text{ eV}$ e E_F , em que E_D é determinado pelo mínimo da curva dI/dV , conforme reportado para cristais *bulk* e filmes de MnBi_2Te_4 [131, 198].

Por fim, apresentamos os dados de magnetometria SQUID para três filmes de MnBi_2Te_4 crescidos sob diferentes temperaturas da célula de efusão de Mn: $T_{\text{Mn}} = 820\text{ }^\circ\text{C}$

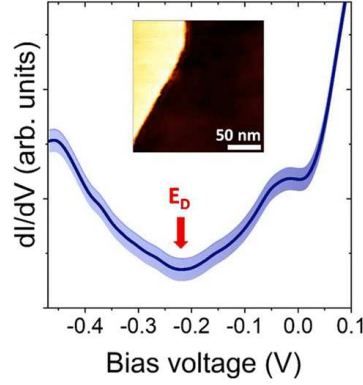


Figura 5.18 – Série de espectros dI/dV (região azul sombreada) e curva média espacial de dI/dV (linha azul sólida) obtidas ao longo da superfície do MnBi_2Te_4 . A tensão zero representa o nível de Fermi (E_F) e a seta vermelha indica a energia do ponto de Dirac (E_D). No detalhe, a imagem topográfica de STM, em que as curvas de STS foram medidas, evidenciando-se a terminação em camada sétupla (SL) do MnBi_2Te_4 , com alturas de degrau de 1,35 nm. As imagens de STM foram adquiridas com corrente de tunelamento $I = 400$ pA e tensão de amostra $V = 0,8$ V.

(fase pobre em Mn), $T_{\text{Mn}} = 840^\circ\text{C}$ (estrutura ótima) e $T_{\text{Mn}} = 880^\circ\text{C}$ (fase rica em Mn). A Figura 6a mostra as curvas de magnetização em função da temperatura para a estrutura ótima, com um campo magnético de 20 kOe aplicado nas direções no plano (plano a - b , símbolo aberto) e fora do plano (eixo c , símbolo fechado). Observa-se um pico pronunciado em ≈ 24 K quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção c , indicando a transição antiferromagnética [12, 198]. Quando o campo é aplicado no plano a - b , a amostra se comporta como um ferromagneto típico, cuja magnetização satura à medida que a temperatura tende a zero.

A diferença de magnetização entre as direções fora do plano e no plano, em função da temperatura para a estrutura ótima, é apresentada na Figura 5.19(b), para campos magnéticos aplicados de 20 kOe (símbolo fechado) e 40 kOe (símbolo aberto). A comparação dessas curvas indica que a ordem magnética muda de antiferromagnética para ferromagnética à medida que o campo magnético aumenta de 20 kOe para 40 kOe. A Figura 5.19(c) mostra as curvas de suscetibilidade magnética para a fase pobre em Mn ($T_{\text{Mn}} = 820^\circ\text{C}$, quadrado verde preenchido), estrutura ótima ($T_{\text{Mn}} = 840^\circ\text{C}$, círculo preto preenchido) e fase rica em Mn ($T_{\text{Mn}} = 880^\circ\text{C}$, triângulo azul preenchido), juntamente com os dados de Yan *et al.* [198] (linha vermelha contínua) para MnBi_2Te_4 volumétrico.

A estrutura ótima e a fase rica em Mn apresentam uma transição antiferromagnética em ≈ 24 K, consistente com previsões teóricas [12] e observações reportadas na

literatura [199]. Enquanto os dados de Yan *et al.* tendem a zero com a diminuição da temperatura, nossos dados sugerem o surgimento de uma magnetização espontânea. De fato, a suscetibilidade magnética inversa, apresentada para a estrutura ótima no eixo direito da Figura 6c (círculo preto aberto), mostra uma dependência linear acima da temperatura de Néel (linha preta contínua), obedecendo à lei de Curie–Weiss (CW), $\chi = C/(T - \theta_{CW})$. Um ajuste linear de $1/\chi$ em função de T fornece $\theta_{CW} \sim 7$ K, indicando uma transição paramagnética–ferromagnética, e um momento magnético efetivo de $\mu_{\text{eff}} \sim 4.9 \mu_B$ (calculado a partir de $C = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B$), valor muito próximo ao previsto ($\pm 4.607 \mu_B$) [12] para os momentos magnéticos locais por íon de Mn ao longo da direção c .

Uma análise semelhante para a fase rica em Mn (não apresentada) fornece $\mu_{\text{eff}} \sim 4.9 \mu_B$ e $\theta_{CW} \sim 4$ K, enquanto Yan *et al.* encontraram $\theta_{CW} \sim 13$ K para MnBi_2Te_4 volumétrico. Esses autores estimaram que Mn ocupa aproximadamente 3% dos sítios de Bi, formando uma fase $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, sendo que apenas 1% de dopagem com Mn já é suficiente para gerar ferromagnetismo [200]. Watson *et al.* [201], por exemplo, observaram temperaturas de Curie da ordem de ~ 9 – 13 K para filmes de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ com x variando entre 0,09 e 0,15.

Por outro lado, erros de empilhamento podem induzir super-redes baseadas em camadas SL com inclusões de QL, gerando uma família de estruturas do tipo $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($n = 1, 2, \dots$), como MnBi_4Te_7 e $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, que apresentam estados fundamentais complexos com coexistência ferromagnética–antiferromagnética [202], incluindo um componente ferromagnético em estados antiferromagnéticos abaixo da temperatura de Néel de ≈ 12 K. Assim, nossos resultados para a estrutura ótima e para a fase rica em Mn sugerem a coexistência de fases em baixas temperaturas: uma fase antiferromagnética de MnBi_2Te_4 e uma fase ferromagnética. A origem dessa fase ferromagnética ainda não é clara.

Os dados da fase pobre em Mn exibem um aumento da suscetibilidade com a diminuição da temperatura, porém nenhuma transição magnética evidente é observada. O comportamento desvia da lei de Curie–Weiss (linha verde contínua), indicando que o sistema também não é puramente paramagnético. É importante notar que o desvio ocorre próximo à temperatura de Néel esperada para o MnBi_2Te_4 . Isso sugere que a desordem química associada ao baixo teor de Mn pode dar origem a correlações magnéticas de curto alcance. Como os dados se situam abaixo da curva de Curie–Weiss, pode-se supor que parte dos momentos magnéticos do Mn se acopla antiferromagneticamente.

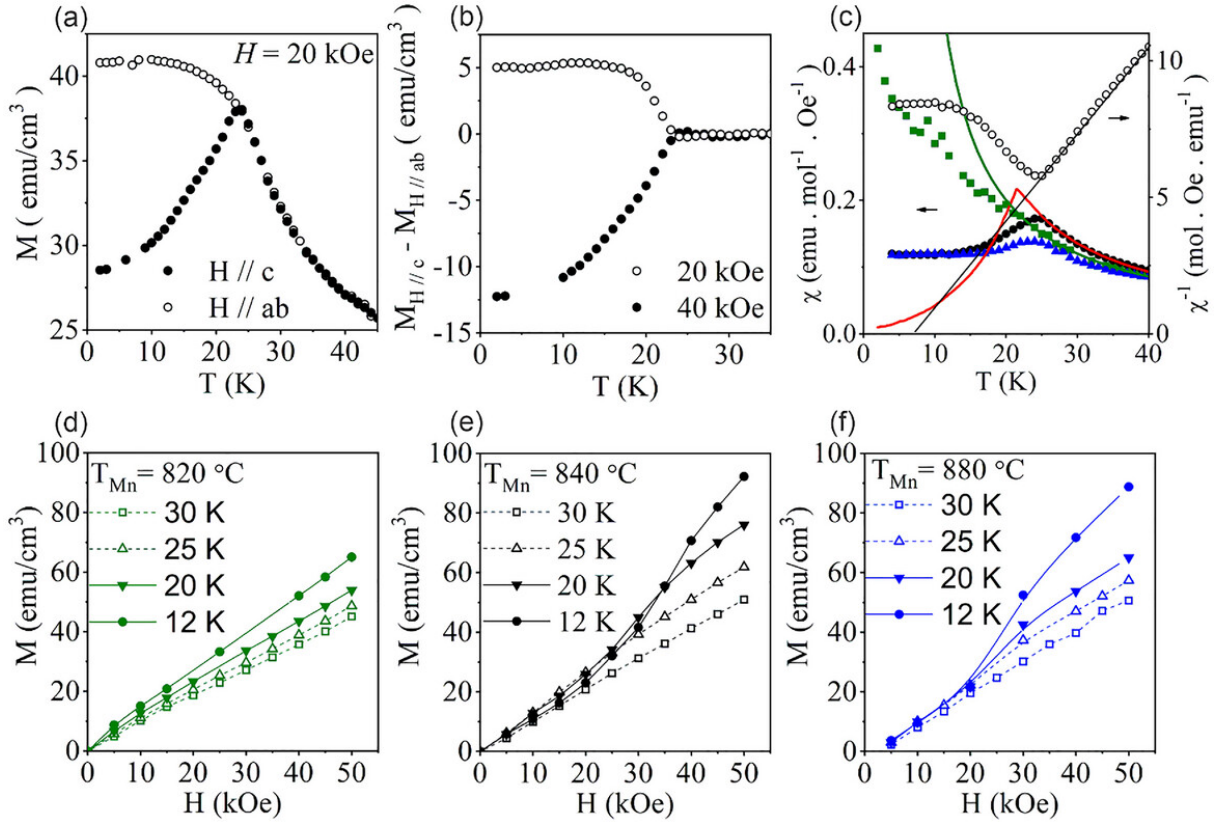


Figura 5.19 – (a) Curvas de magnetização em função da temperatura para o filme crescido a $T_{\text{Mn}} = 840 \text{ }^\circ\text{C}$ (estrutura ideal). Símbolos fechados correspondem ao campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica c , enquanto símbolos abertos indicam o campo aplicado no plano ab . (b) Diferença de magnetização (fora do plano menos no plano) em função da temperatura para a amostra crescida a $T_{\text{Mn}} = 840 \text{ }^\circ\text{C}$. Símbolos fechados e abertos representam campos magnéticos de 20 kOe e 40 kOe, respectivamente. (c) Curvas de suscetibilidade magnética em função da temperatura para os filmes crescidos a $T_{\text{Mn}} = 820 \text{ }^\circ\text{C}$, $840 \text{ }^\circ\text{C}$ e $880 \text{ }^\circ\text{C}$, representados por símbolos de quadrado verde, círculo preto e triângulo azul, juntamente com dados da literatura para o cristal *bulk* de MnBi_2Te_4 reportados por Yan *et al.* [198] (linha sólida vermelha). (d–f) Curvas isotérmicas de magnetização $M(H)$ para (d) a fase com baixo teor de Mn, (e) a estrutura ideal e (f) a fase rica em Mn.

Esse acoplamento é fraco, dada a distribuição de QLs ao longo da estrutura. Uma fase ferromagnética em baixas temperaturas também pode ser esperada na fase pobre em Mn, uma vez que o crescimento por MBE é baseado no crescimento da estrutura Bi_2Te_3 , com a adição de uma célula de efusão de Mn [180]. Assim, uma fase Bi_2Te_3 dopada com Mn, conhecida por ser ferromagnética [201], pode ser formada durante o crescimento da fase pobre em Mn do MnBi_2Te_4 . Alternativamente, a família de estruturas $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($n = 1, 2, \dots$), que apresenta estados fundamentais com coexistência ferromagnética–antiferromagnética [202], também pode contribuir. A anomalia em torno de ≈ 10 K (Figura 5.19(c)) pode indicar uma transição associada às estruturas MnBi_4Te_7 e $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ [202]. Entretanto, os dados do filme pobre em Mn apresentam a maior dispersão, especialmente em baixas temperaturas (abaixo de ≈ 25 K). Como tal comportamento também pode estar relacionado a uma flutuação pontual isolada, não é possível afirmar sua origem com certeza.

As curvas de magnetização isotérmica $M(H)$ são apresentadas nas Figuras 6d–f para as três amostras. Os dados da estrutura ótima (Figura 5.19(e)) mostram curvas $M(H)$ lineares para 30 e 25 K, típicas de uma fase paramagnética, e uma transição magnética para 20 e 12 K, indicada pela mudança na inclinação de $M(H)$ à medida que o campo magnético aumenta de 20 para 40 kOe (o ponto de inflexão ocorre em ≈ 30 kOe). Esse comportamento é consistente com os resultados apresentados na Figura 5.19(b). A fase rica em Mn apresenta o mesmo comportamento da estrutura ótima, sendo antiferromagnética abaixo da temperatura de Néel para campos magnéticos aplicados inferiores a ≈ 30 kOe (Figura 5.19(f)). De forma distinta, a fase pobre em Mn não apresenta transição magnética nas curvas $M(H)$ (ver Figura 5.19(d)). Embora essas curvas isotérmicas possam ser ajustadas por retas, elas exibem magnetização remanente. Novamente, isso sugere que outras contribuições magnéticas, como ordenamento ferromagnético e momentos não compensados associados a defeitos ou spins frustrados, possam contribuir para o sinal de magnetização observado. De fato, o ajuste pela lei de Curie–Weiss (linha verde contínua na Figura 5.19c) fornece $\theta_{\text{CW}} \sim 5$ K e $\mu_{\text{eff}} \sim 4.9 \mu_{\text{B}}$, em concordância com os resultados obtidos para as demais amostras. Curiosamente, todos os filmes de MnBi_2Te_4 , inclusive a fase pobre em Mn, que não apresenta a assinatura antiferromagnética característica na curva de suscetibilidade $\chi(T)$, exibem a estrutura esperada para o MnBi_2Te_4 , conforme demonstrado pelos resultados de HRXRD (Figura 5.12). Isso corrobora a coexistência de diferentes fases contribuindo para as propriedades magnéticas dos filmes de MnBi_2Te_4 .

crescidos.

Recentemente, Bibby *et al.* [203] investigaram as propriedades magnéticas de filmes de MnBi_2Te_4 crescidos por sputtering magnetrônico. Seus resultados destacam a sensibilidade composicional do MnBi_2Te_4 obtido por sputtering e evidenciam as dificuldades em estabilizar a fase topológica magnética intrínseca na forma de filme fino. Os autores argumentam que mesmo um MnBi_2Te_4 de alta qualidade (razão $\approx 1:2:4$), estruturalmente superior a uma fase rica em Mn, permanece magneticamente ambíguo, sugerindo que a fase antiferromagnética é suprimida por desordem residual ou por coerência de empilhamento incompleta. À luz desses resultados, e de outros trabalhos da literatura que reportaram a presença de fases Bi_2Te_3 dopadas com Mn em cristais de MnBi_2Te_4 [191,198], o crescimento de uma estrutura MnBi_2Te_4 idealmente estequiométrica constitui uma limitação intrínseca, sensível à migração de fases (ou incoerência de empilhamento) devido à fraqueza da interação de van der Waals ao longo da direção de crescimento. Isso pode explicar por que os três filmes de MnBi_2Te_4 (pobre em Mn, ótimo e rico em Mn) apresentam um sinal de suscetibilidade complexo, sugerindo a coexistência de fases magnéticas. Apesar de o crescimento de uma estrutura MnBi_2Te_4 idealmente estequiométrica ser uma limitação intrínseca, as propriedades magnéticas podem ser controladas pela concentração de Mn. A qualidade estrutural do MnBi_2Te_4 ainda é afetada por defeitos intrinsecamente ligados a esse tipo de material, conforme reportado na literatura [191,192]. Assim, a distribuição dos átomos de Mn pode levar à formação de estruturas complexas, com a presença de fases mistas e defeitos do tipo antisítio (não abordados neste trabalho), induzindo a coexistência de diferentes configurações magnéticas, como já reportado anteriormente [191,192,202]. Dessa forma, nossos resultados podem contribuir para estudos que visam o desenvolvimento de isolantes topológicos magnéticos com fases magnéticas ajustáveis por meio da concentração de Mn.

5.4.4.1 Propriedades de transporte de MnBi_2Te_4 e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ sobre $\text{GaAs}(001)$

A estrutura de MnBi_2Te_4 , sob a aplicação de um campo magnético \mathbf{B} , exibe diferentes estruturas magnéticas. Quando o campo \mathbf{B} aumenta de zero para um valor intermediário, a fase antiferromagnética (AFM) pode ser transformada em uma fase antiferromagnética inclinada (*cAFM-canted Antiferromagnetic*) e finalmente em uma fase ferromagnética (FM) [204–206]. A fase cAFM é caracterizada por um momento magnético parcialmente alinhado. Nesta região, o transporte elétrico é dominado por estados de

borda quirais e estados de superfície [207]. Na fase FM, para \mathbf{B} suficientemente alto, o MnBi_2Te_4 se transforma no semimetal de Weyl magnético mais simples (WSM) com apenas um par de pontos de Weyl [120, 208]. Neste estado FM totalmente polarizado em campos mais altos, é possível observar oscilações de Shubnikov-de Haas e investigar os férmions de Weyl através da análise da frequência das oscilações quânticas [209, 210]. Além disso, essas estruturas magnéticas dependem fortemente do ângulo θ entre a direção da superfície e a direção do campo \mathbf{B} , e o campo crítico no qual as transições ocorrem, permitindo-se ativar diferentes propriedades.

A Figura 5.20(a) apresenta a resistência elétrica longitudinal normalizada a 50 K em função da temperatura para as amostras MnBi_2Te_4 e $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$, em que é possível observar que cada uma exibe perfis distintos. Enquanto a amostra sem a camada final de CdTe apresenta comportamento semicondutor, a amostra com a camada de CdTe exibe claro comportamento metálico. Por outro lado, ambas as amostras apresentam transição paramagnética para antiferromagnética com temperaturas ligeiramente diferentes. A protuberância (setas na figura) indica espalhamento eletrônico aumentado próximo à transição de fase magnética [211], permitindo a determinação da temperatura de Néel. Para a amostra sem a camada de CdTe, a temperatura de Néel é $T_N = 24$ K, enquanto para a amostra com a camada de CdTe é $T_N = 19$ K. Como as temperaturas de Néel mudam entre as amostras na literatura, a origem desse comportamento não é clara. Difusão de oxigênio tem sido reportado como uma possível razão [134]. Tal comportamento foi observado em camadas de 4-SL MnBi_2Te_4 crescidos por MBE em substrato de safira com camada de proteção de CdSe [134]. A estrutura crescida exibe um comportamento metálico com $T_N = 19,5$ K, enquanto a amostra exposta a 1 atm de oxigênio por 1 hora mostra comportamento semicondutor e $T_N = 22,6$ K [134]. A ausência da camada de proteção permite a oxidação da superfície da amostra, que tem impacto significativo nas propriedades de transporte, podendo levar ao comportamento semicondutor [134]. Como o valor da temperatura de Néel é muito próximo aos valores relatados para algumas camadas SL de crescimento de MnBi_2Te_4 por MBE [134], *flakes* [212] e para filmes finos (76-110 nm) crescidos via MBE sobre Si(111) [133], a origem desse comportamento é complexa.

A Figura 5.20(b) mostra a concentração de portadores das amostras obtidas por medidas de Hall. Observa-se que a concentração de portadores da amostra sem a camada de CdTe é significativamente menor do que os valores medidos para a amostra com a

camada de CdTe, atingindo-se uma diferença de uma ordem de magnitude para temperaturas abaixo de 100 K. Ambas as amostras apresentam uma queda acentuada na concentração de portadores próximo à temperatura de transição. A redução mais pronunciada na concentração de portadores na amostra de GaAs/MnBi₂Te₄ é atribuída aos efeitos de oxidação decorrentes da exposição à atmosfera [134]. Este fenômeno pode ser explicado pela formação de níveis adicionais de armadilha na interface, que atuam como centros de recombinação, reduzindo assim a concentração de portadores livres na banda de condução. A Figura 5.20(c) apresenta a mobilidade dos portadores para ambas as amostras, revelando que a amostra de GaAs/GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe apresenta valores de mobilidade significativamente reduzidos em comparação com a amostra de GaAs/GaAs/MnBi₂Te₄, particularmente abaixo de 100 K. Esta redução na mobilidade indica que a camada de CdTe introduz mecanismos adicionais de espalhamento de portadores ou/e a redução de portadores mostrada em Figura 5.20(b) diminui a interação elétron-elétron fazendo a mobilidade reduzir. Os dados da Figura 5.20 demonstram de forma conclusiva que a camada de CdTe exerce um duplo efeito nas propriedades de transporte do MnBi₂Te₄: por um lado protege o material contra os efeitos degradantes da exposição atmosférica, enquanto por outro introduz novos centros de espalhamento que limitam a mobilidade dos portadores.

As curvas de magnetorresistência (MR) realizadas com o campo magnético perpendicular à superfície da amostra ($\theta = 0^\circ$) são apresentadas nas Figura 5.21(a) e 5.21(b) para a estrutura de GaAs/MnBi₂Te₄ e GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe, respectivamente, considerando $MR = [(R(B,T)-R(0,T))/R(0,T) \times 100]$, em que $R(B,T)$ é a resistência elétrica para o módulo do campo magnético aplicado B e temperatura T . Na Figura 5.21, *BAFM* e *BFM* indicam os campos magnéticos onde ocorrem as transições do estado AFM para cAFM e de cAFM para FM, respectivamente. Embora as curvas de MR pareçam exibir comportamentos muito diferentes à primeira vista, observa-se que ambas as amostras apresentam um pico acentuado em torno de $B_{AFM} = 3,1$ T para temperaturas abaixo de 30 K (linha tracejada na figura), mesma região de temperatura onde a amostra apresenta ordenamento antiferromagnético. À medida que o campo magnético aumenta além de B_{AFM} , ambas as amostras mostram uma diminuição na resistência, indicando que os spins no MnBi₂Te₄ começam a inverter e ocorre uma transição da ordem AFM para cAFM (antiferromagnético inclinado). Além disso, uma segunda transição é observada para *BFM* 8 T e 7 T nas amostras, em que a resistência aumenta, indicando a transição do estado

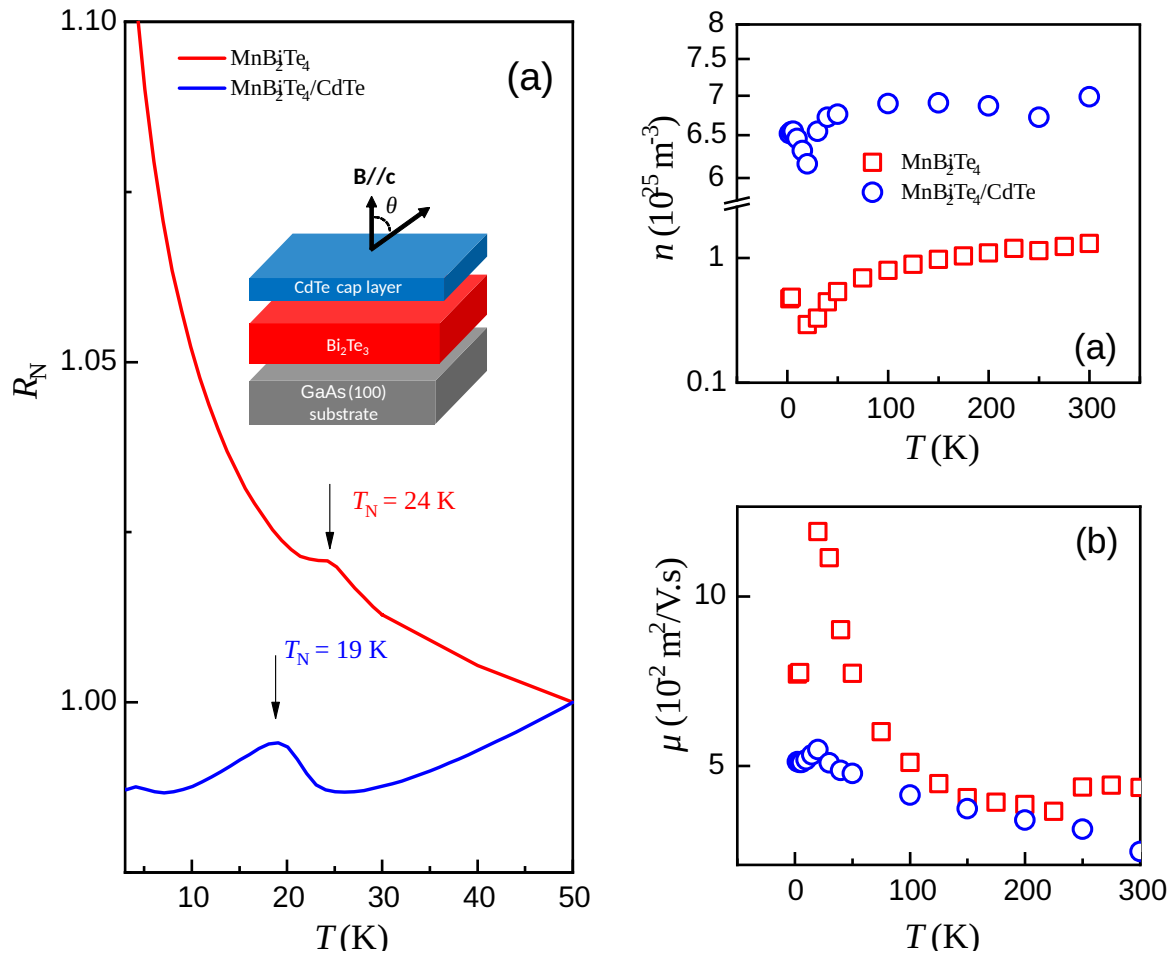


Figura 5.20 – Propriedades de transporte elétrico das amostras das estruturas GaAs/ MnBi_2Te_4 e GaAs/ $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$. (a) Resistência normalizada (R_N) em função da temperatura (T) na faixa de 3–50 K, mostrando o comportamento semiconductor (GaAs/ MnBi_2Te_4) e metálico (GaAs/ $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$). A imagem incluída dentro do gráfico ilustra a geometria de medida com campo magnético aplicado paralelo ao eixo c . Variação térmica da (b) densidade de portadores e (c) mobilidade Hall (μ_H), revelando maior concentração, porém menor mobilidade, na amostra com proteção.

cAFM para FM. O módulo do campo magnético crítico B_{FM} diminui com o aumento da temperatura (linha verde tracejada) para ambas as amostras. Para temperaturas mais altas (30 e 50 K), na fase paramagnética, a amostra de GaAs/MnBi₂Te₄ apresenta comportamento sublinear (Figura 5.21(a)), enquanto a amostra de GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe exibe um comportamento negativo seguido de parabólico com o aumento de B (Figura 5.21(b)). Na região de baixos campos magnéticos ($B < 1$ T), as diferenças nas curvas de MR são ainda mais drásticas. Enquanto a amostra sem proteção apresenta MR que varia de parabólico para sublinear com o aumento da temperatura, a amostra com proteção exibe MR negativo para temperaturas entre 4,2-50 K e MR positivo para $T = 3$ K, evidenciado por uma protuberância na curva em torno de 0 T. O MR positivo é uma clara evidência do efeito de anti-localização fraca originado da interação spin-órbita (SOC).

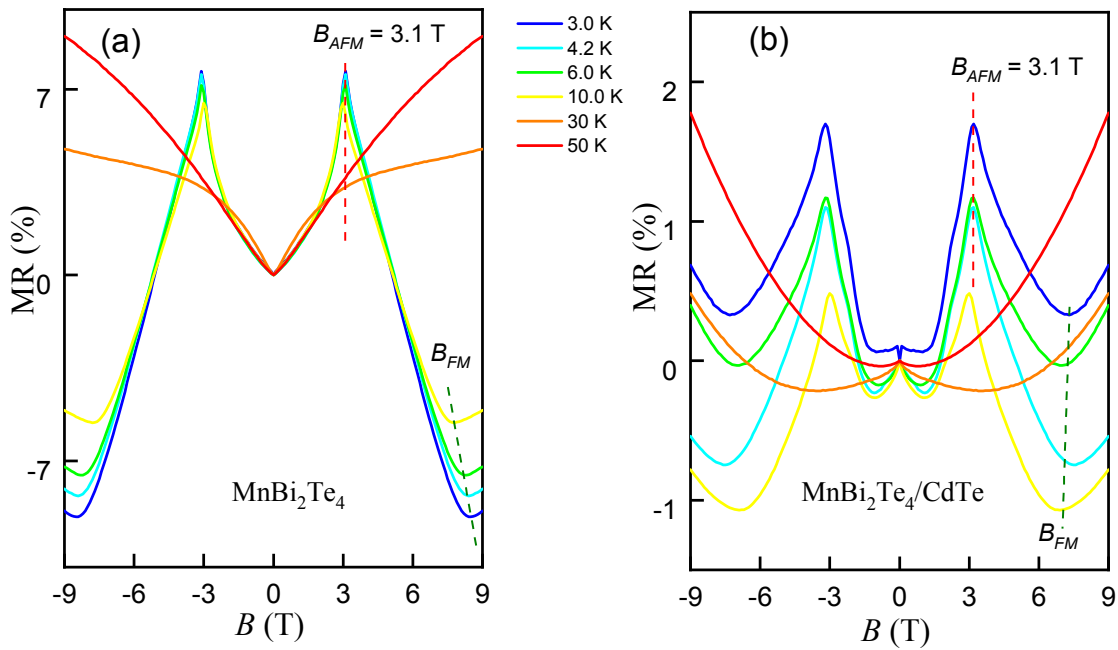


Figura 5.21 – Curvas de magnetorresistência em função do campo magnético para (a) GaAs/MnBi₂Te₄ e (b) GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe, na faixa de temperatura de 3-50 K e campos magnéticos de até 9 T. A linha tracejada indica a transição da ordem antiferromagnética para ferromagnética com o aumento do campo magnético.

Para verificar a influência da camada de CdTe na estrutura magnética do filme fino de MnBi₂Te₄, realizou-se a dependência angular da MR com o campo magnético. As Figuras 5.22(a) e (b) mostram a MR a 4,2 K para a estrutura de GaAs/MnBi₂Te₄ e GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe, respectivamente, para diferentes ângulos de inclinação entre o campo magnético e a superfície da amostra (ver ilustração da configuração experimental

na Figura 5.22(a)). Na Figura 5.22(a), observa-se que a transição de AFM para cAFM é suprimida à medida que o ângulo aumenta. Simultaneamente, a transição de cAFM para FM também é suprimida. Quando $\theta = 90^\circ$, o sistema permanece na fase AFM em toda a faixa de campo magnético aplicado. Este resultado indica que a estrutura magnética da amostra é altamente sensível ao campo magnético inclinado, em concordância com resultados encontrados na literatura [114, 204, 205]. Na Figura 5.22(b), o aumento de θ desloca a posição de B_{AFM} para valores mais altos. No entanto, diferentemente da amostra sem a camada de CdTe, a transição de AFM para cAFM não é suprimida com o aumento do ângulo e pode ser observada até 9 T. Por outro lado, a transição da fase cAFM para FM é suprimida para θ maior que 45° .

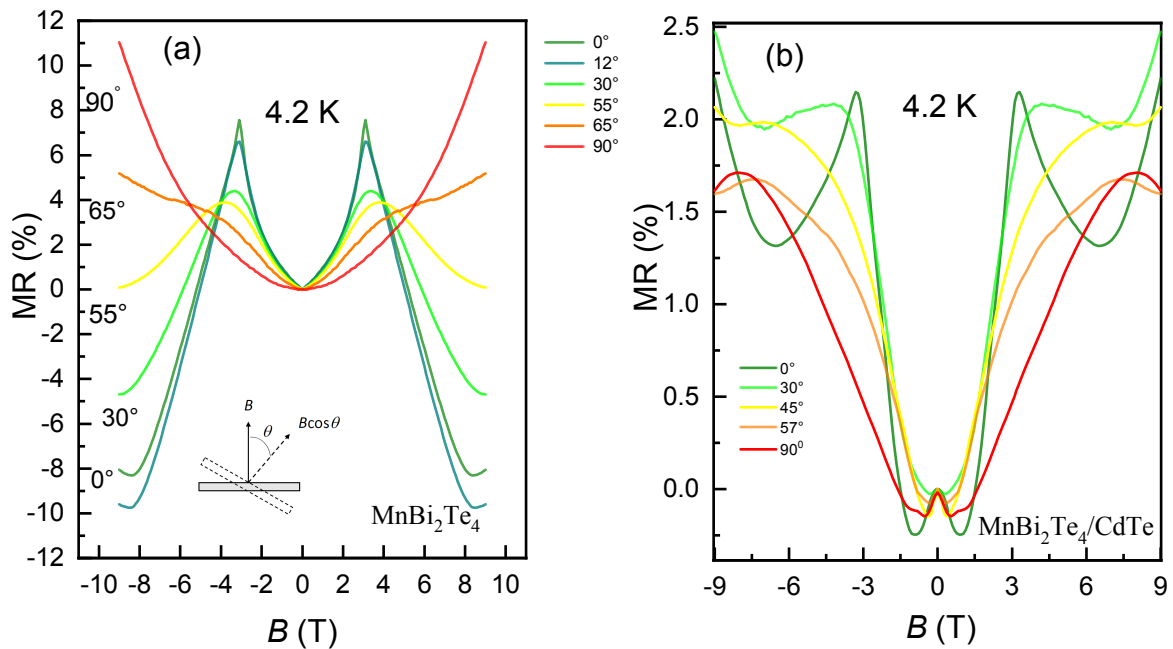


Figura 5.22 – Fig. 4. (a) e (b) Dependência angular da magnetorresistência para as amostras GaAs/MnBi₂Te₄ e GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe, respectivamente, a 4,2 K. O ângulo de inclinação θ representa o ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção do eixo c.

As Figuras 5.23(a) e 5.23(b) apresentam o diagrama de fase com os valores de B_{AFM} e B_{FM} obtidos dos dados experimentais mostrados nas Figuras 5.22(a) e 4(b). As regiões de AFM, cAFM e FM estão bem definidas. Na Figuras 5.23(a), a área da região cAFM é quase uniforme. Entretanto, na Figuras 5.23(b), esta região se reduz para $35^\circ < \theta < 60^\circ$ (setas), indicando que a estrutura magnética na amostra de GaAs/MnBi₂Te₄ difere da amostra GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe. Observa-se também que a região de fase FM é mais ampla na amostra de GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe em comparação com a amostra de

GaAs/MnBi₂Te₄. Este resultado indica que o regime FM é atingido mais efetivamente na amostra com a camada de CdTe, conforme também observado na Figura 5.21(b). Sabe-se que o CdTe apresenta forte acoplamento spin-órbita (SOC) originado dos orbitais-p do Te [213]. Esta interação proveniente da camada de CdTe pode contribuir para a transição FM no filme de MnBi₂Te₄, fornecendo um componente adicional para o alinhamento dos momentos magnéticos.

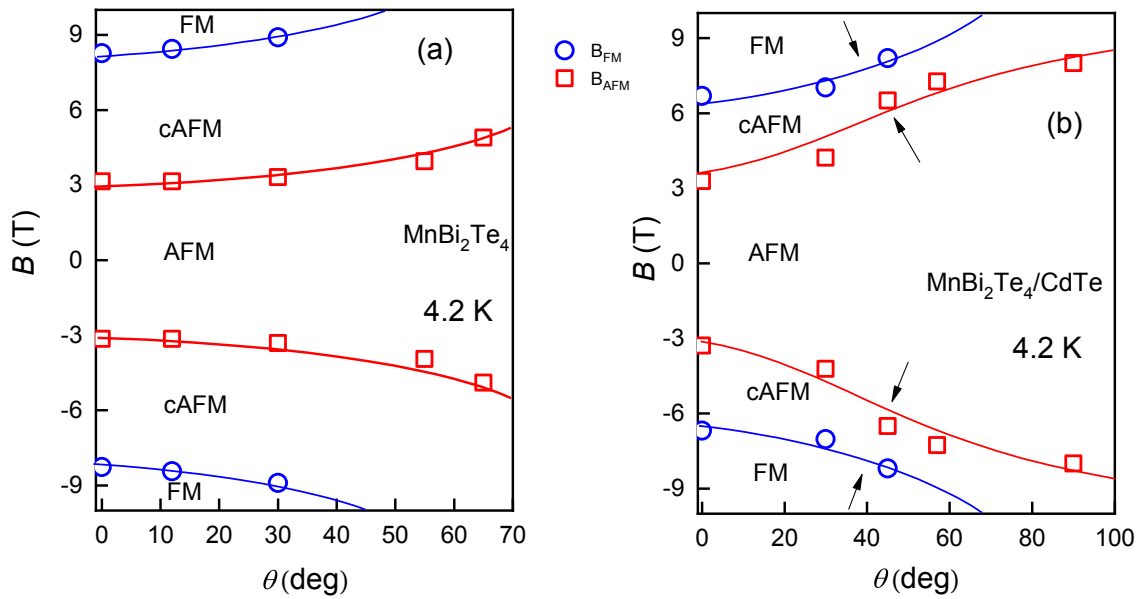


Figura 5.23 – Diagrama de fase para (a) GaAs/MnBi₂Te₄ e (b) GaAs/MnBi₂Te₄/CdTe.

6 Conclusão

Na presente tese, explorou-se o crescimento de camadas epitaxiais de materiais semicondutores usuais como CdTe do grupo II-VI (epitaxia convencional) assim como camadas epitaxiais de semicondutores com propriedades de isolantes topológico e isolantes topológico magnético, como o Bi_2Te_3 e MnBi_2Te_4 , respectivamente. Considerando-se a epitaxia convencional, o trabalho apresentou resultados de crescimento e fabricação de membranas semicondutoras, estabelecendo-se o crescimento de camadas epitaxiais de CdTe com heteroestruturas do grupo III-V, cuja a finalidade foi a fabricação de membranas semicondutoras integrando os materiais do grupo II-VI com o grupo III-V. Na mesma direção, investigou-se a fabricação de membranas semicondutoras baseadas na integração do CdTe com o Si, utilizando-se uma tecnologia já estabelecida baseada em substratos SOI (*silicon-on-insulator*). As propriedades estruturais (difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia de transmissão) e eletrônicas (microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura) mostraram que as membranas semicondutoras CdTe/GaAs/InGaAs/GaAs e CdTe/Si conservam alta qualidade cristalina. Os resultados abrem uma clara oportunidade para novos dispositivos de filmes finos flexíveis baseados nesses materiais. Considerando-se a epitaxia de van der Waals, o trabalho consolidou o crescimento de um isolante topológico (Bi_2Te_3) e um isolante topológico magnético (MnBi_2Te_4) via epitaxia por feixe molecular (MBE). Apenas um grupo no Brasil já cresceu o composto Bi_2Te_3 por MBE (Laboratório de Epitaxia por Feixe Molecular, INPE) e apenas o trabalho desta tese relata o crescimento de MnBi_2Te_4 via MBE no Brasil (dado o conhecimento dos autor). As propriedades estruturais (difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia de transmissão e microscopia de força) das camadas epitaxiais de Bi_2Te_3 e MnBi_2Te_4 crescidas sobre GaAs(001) apresentaram alta qualidades cristalinas com estequiometria esperada. Propriedades eletrônicas (microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura), propriedades de transporte (magnetotransporte) e propriedades magnéticas (SQUID) garantiram o comportamento esperado de isolante topológico e isolante topológico magnéticos desses materiais. Ademais, estabeleceu-se o CdTe como uma camada de alta qualidade cristalina como cobertura para proteger estados de superfície topológicos, assim como o Bi_2Te_3 , como camada inicial, para induzir o crescimento do tipo van der Waals de CdTe epitaxial sobre substratos de vidro.

Referências

- [1] JM Oliveira, A Malachias, CA Ospina, and SO Ferreira. Nondestructive monitoring of defect evolution in epitaxial cdte thin layers grown on si(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(4):1968–1973, 2014.
- [2] J Houston Dycus, Ryan M White, Jonathan M Pierce, Rama Venkatasubramanian, and James M LeBeau. Atomic scale structure and chemistry of Bi₂Te₃/GaAs interfaces grown by metallorganic van der waals epitaxy. *Applied Physics Letters*, 102(8), 2013.
- [3] Yanhui Zhang, Haitao Jiang, Zaihong Yang, Liuyan Fan, Ziteng Zhang, Can Zhou, Xiaohao Zhou, and Pingping Chen. Growth of cdte films on patterned graphene/ge (100) by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 126(13), 2025.
- [4] Leonarde N Rodrigues, Wesley F Inoch, Marcos LF Gomes, Odilon DD Couto Jr, Bráulio S Archanjo, and Sukarno O Ferreira. Localized-states quantum confinement induced by roughness in cdmnte/cdte heterostructures grown on si (111) substrates. *Journal of Semiconductors*, 45(9):092301, 2024.
- [5] Kyoung-Duck Park, Minh Tan Man, Deok-Yong Cho, and Hong Seok Lee. Wide-gap photoluminescence control of quantum dots through atomic interdiffusion and bandgap renormalization. *Nanophotonics*, 9(16):4799–4807, 2020.
- [6] JA Rogers, MG Lagally, and RG Nuzzo. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes. *Nature*, 477(7362):45–53, 2011.
- [7] Jia Ding, Cheng-Ying Tsai, Zheng Ju, and Yong-Hang Zhang. Epitaxial lift-off cdte/mgcdte double heterostructures for thin-film and flexible solar cells applications. *Applied Physics Letters*, 118(18), 2021.
- [8] SV Mutilin, RA Soots, AB Vorob'Ev, DG Ikusov, NN Mikhailov, and V Ya Prinz. Microtubes and corrugations fabricated from strained zn₂te/cdhg₂te/hg₂te/cdhg₂te heterofilms with 2d electron–hole gas in the hg₂te quantum well. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(29):295301, 2014.

- [9] Shuo Yang, Yunjie Liu, Yupeng Wu, Fuhai Guo, Mingcong Zhang, Xinru Zhu, Ruqing Xu, and Lanzhong Hao. High-performance flexible photodetectors based on cdte/mos 2 heterojunction. *Nanoscale*, 16(29):13932–13937, 2024.
- [10] Yao-Yi Li, Guang Wang, Xie-Gang Zhu, Min-Hao Liu, Cun Ye, Xi Chen, Ya-Yu Wang, Ke He, Li-Li Wang, Xu-Cun Ma, et al. Intrinsic topological insulator bi_2te_3 thin films on si and their thickness limit. *Advanced materials*, 22(36):4002–4007, 2010.
- [11] Marhoun Ferhat, Jean-Claude Tedenac, and Jiro Nagao. Mechanisms of spiral growth in Bi_2Te_3 thin films grown by the hot-wall-epitaxy technique. *Journal of Crystal Growth*, 218(2-4):250–258, 2000.
- [12] Mikhail M Otrokov, Ilya I Klimovskikh, Hendrik Bentmann, D Estyunin, Alexander Zeugner, Ziya S Aliev, Sebastian Gaß, AUB Wolter, AV Koroleva, Alexander M Shikin, et al. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature*, 576(7787):416–422, 2019.
- [13] Yujun Deng, Yijun Yu, Meng Zhu Shi, Zhongxun Guo, Zihan Xu, Jing Wang, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. Quantum anomalous hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Science*, 367(6480):895–900, 2020.
- [14] Mohamed Henini. *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*. Elsevier, 2012.
- [15] BD Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Hsin Yueh, 1986.
- [16] Gilberto Rodrigues da Silva Junior et al. Interplay of crystalline strain and electronic properties in topological insulators and semiconductor thin films grown by molecular beam epitaxy. 2022.
- [17] W Patrick McCray. Mbe deserves a place in the history books. *Nature nanotechnology*, 2(5):259–261, 2007.
- [18] John R Arthur. Interaction of ga and as₂ molecular beams with gaas surfaces. *Journal of Applied Physics*, 39(8):4032–4034, 1968.

- [19] Raymond Dingle, HL Störmer, AC Gossard, and W Wiegmann. Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices. *Applied Physics Letters*, 33(7):665–667, 1978.
- [20] Leo Esaki and Ray Tsu. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. *IBM Journal of Research and Development*, 14(1):61–65, 1970.
- [21] Takashi Mimura, Satoshi Hiyamizu, Toshio Fujii, and Kazuo Nanbu. A new field-effect transistor with selectively doped gaas/n-al_xga_{1-x}as heterojunctions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19(5):L225, 1980.
- [22] Daniel C Tsui, Horst L Stormer, and Arthur C Gossard. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Physical Review Letters*, 48(22):1559, 1982.
- [23] Klaus von Klitzing, Gerhard Dorda, and Michael Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical Review Letters*, 45(6):494, 1980.
- [24] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brune, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, 318(5851):766–770, 2007.
- [25] Wangzhou Wu, Nicholas G Combs, and Susanne Stemmer. Molecular beam epitaxy of phase-pure antiperovskite sr₃sno thin films. *Applied Physics Letters*, 119(16):162102, 2021.
- [26] Morteza Aghaee, Arun Akkala, Zulfi Alam, Rizwan Ali, Alejandro Alcaraz Ramirez, Mariusz Andrzejczuk, Andrey E Antipov, Pavel Aseev, Mikhail Astafev, Bela Bauer, et al. Inas-al hybrid devices passing the topological gap protocol. *Physical Review B*, 107(24):245423, 2023.
- [27] Harry E Dyte, George Gillard, Santanu Manna, Saimon F Covre da Silva, Armando Rastelli, and Evgeny A Chekhovich. Quantum non-demolition measurement of an electron spin qubit through its low-energy many-body spin environment. *arXiv preprint arXiv:2307.00308*, 2023.

- [28] Qile Li, Sung-Kwan Mo, and Mark T Edmonds. Recent progress of MnBi_2Te_4 epitaxial thin films as a platform for realising the quantum anomalous hall effect. *Nanoscale*, 16(30):14247–14260, 2024.
- [29] Imhwan Kim, Jinseok Ryu, Eunsu Lee, Sangmin Lee, Seokje Lee, Wonwoo Suh, Jamin Lee, Miyoung Kim, Hong seok Oh, and Gyu-Chul Yi. Molecular beam epitaxial In_2Te_3 electronic devices. *NPG Asia Materials*, 16(1):59, 2024.
- [30] Wagma Hidayat and Muhammad Usman. Applications of molecular beam epitaxy in optoelectronic devices: an overview. *Physica Scripta*, 2024.
- [31] Frederick Charles Frank and Jan H van der Merwe. One-dimensional dislocations. i. static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053):205–216, 1949.
- [32] K Ismail. Effect of dislocations in strained si/sige on electron mobility. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(4):2776–2779, 1996.
- [33] Aymeric Maros, Nikolai Faleev, Richard R King, Christiana B Honsberg, Diana Convey, Hongen Xie, and Fernando A Ponce. Critical thickness investigation of mbe-grown gainas/gaas and gaassb/gaas heterostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 34(2), 2016.
- [34] ShengXi Zhang, Jian Zhang, XiaoFang Qiu, Yan Wu, and PingPing Chen. Characterization of the microstructures and optical properties of cdte (001) and (111) thin films grown on gaas (001) substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 546:125756, 2020.
- [35] Xiaolong Zhu, Jianqiang Wu, Qimin Hu, Xia Hao, Wei Li, Cai Liu, and Rong Su. Improved growth quality of epitaxial znte thin films on si (111) wafer with znse buffer layer. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 39(6), 2021.
- [36] Atsushi Koma, Kazumasa Sunouchi, and Takao Miyajima. Fabrication and characterization of heterostructures with subnanometer thickness. *Microelectronic Engineering*, 2(1-3):129–136, 1984.
- [37] Frank Niklaus, Göran Stemme, J-Q Lu, and RJ Gutmann. Adhesive wafer bonding. *Journal of applied physics*, 99(3):031101, 2006.

- [38] Atsushi Koma. Van der waals epitaxy—a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system. *Thin Solid Films*, 216(1):72–76, 1992.
- [39] Imtiaz Madni, W Lei, YL Ren, J Antoszewski, and L Faraone. Mbe-growth of cdte on gasb substrates: A case study on the influence of substrate quality. *Materials Chemistry and Physics*, 214:285–290, 2018.
- [40] Mustafa Polat, Elif Bilgilişoy, Ozan Arı, Orhan Öztürk, and Yusuf Selamet. Identifying threading dislocations in cdte films by reciprocal space mapping and defect decoration etching. *Journal of Applied Physics*, 124(8), 2018.
- [41] Dibyajyoti Mohanty, Weiyu Xie, Yiping Wang, Zonghuan Lu, Jian Shi, Shengbai Zhang, Gwo-Ching Wang, Toh-Ming Lu, and Ishwara B Bhat. van der waals epitaxy of cdte thin film on graphene. *Applied Physics Letters*, 109(14), 2016.
- [42] Dibyajyoti Mohanty, Zonghuan Lu, Xin Sun, Yu Xiang, Lei Gao, Jian Shi, Lihua Zhang, Kim Kisslinger, Morris A Washington, Gwo-Ching Wang, et al. Growth of epitaxial cdte thin films on amorphous substrates using single crystal graphene buffer. *Carbon*, 144:519–524, 2019.
- [43] S Chusnutdinow, M Szot, T Wojtowicz, and G Karczewski. Pbse/cdte single quantum well infrared detectors. *AIP Advances*, 7(3), 2017.
- [44] S Chusnutdinow, S Schreyeck, S Kret, A Kazakov, and G Karczewski. Room temperature infrared detectors made of pbte/cdte multilayer composite. *Applied Physics Letters*, 117(7), 2020.
- [45] Jifeng Wang and Minoru Isshiki. Ii–iv semiconductors for optoelectronics: Cds, cdse, cdte. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pages 829–842. Springer, 2006.
- [46] Yupeng Wu, Yunjie Liu, Yingming Liu, Shirong Zhao, Fuhai Guo, Siqi Li, Weizhuo Yu, Guanchu Liu, Jingyi Hao, and Lanzhong Hao. High-performance stretchable photodetectors based on epitaxial cdte ultrathin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(31):11187–11191, 2022.
- [47] Hazem Abu-Farsakh, Banat Gul, and Muhammad Salman Khan. Investigating the optoelectronic and thermoelectric properties of cdte systems in different phases: a first-principles study. *ACS omega*, 8(16):14742–14751, 2023.

- [48] Deng-Bing Li, Sandip S Bista, Rasha A Awni, Sabin Neupane, Abasi Abudulimu, Xiaoming Wang, Kamala K Subedi, Manoj K Jamarkattel, Adam B Phillips, Michael J Heben, et al. 20%-efficient polycrystalline cd (se, te) thin-film solar cells with compositional gradient near the front junction. *Nature Communications*, 13(1):7849, 2022.
- [49] Thomas P Shalvey, Heath Bagshaw, and Jonathan D Major. Interrelation of the cdte grain size, postgrowth processing, and window layer selection on solar cell performance. *ACS applied materials & interfaces*, 14(37):42188–42207, 2022.
- [50] Michael A Scarpulla, Brian McCandless, Adam B Phillips, Yanfa Yan, Michael J Heben, Colin Wolden, Gang Xiong, Wyatt K Metzger, Dan Mao, Dmitry Krasikov, et al. Cdte-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 255:112289, 2023.
- [51] I Montoya De Los Santos, Maykel Courel, Víctor Iván Moreno-Oliva, Efraín Dueñas-Reyes, Evelyn B Díaz-Cruz, M Ojeda-Martínez, Laura M. Pérez, and David Laroze. The study of inorganic absorber layers in perovskite solar cells: the influence of cdte and cigs incorporation. *Scientific Reports*, 15(1):10353, 2025.
- [52] Chinmay K Maiti et al. Technology computer aided design for si, sige and gaas integrated circuits. Technical report, IET, 2007.
- [53] Erich Kasper and Douglas J Paul. *Silicon quantum integrated circuits: Silicon-germanium heterostructure devices: Basics and realisations*. Springer, 2005.
- [54] Kee Hong Lim, Jin Chul Choi, Minh Tan Man, and Hong Seok Lee. Influence of cdte thickness on structural and optical properties of cdte/znte quantum dots on si substrates. *Journal of the Korean Physical Society*, 72(2):294–299, 2018.
- [55] Petr Klenovský, Piotr Baranowski, and Piotr Wojnar. Excitonic fine structure of epitaxial cd(se, te) on znte type-ii quantum dots. *Physical Review B*, 105(19):195403, 2022.
- [56] Jakub Płachta, Emma Grodzicka, Anna Kaleta, Sławomir Kret, Lech T Baczewski, Aleksiej Pietruczyk, Maciej Wiater, Mateusz Goryca, Tomasz Kazimierczuk, Piotr Kossacki, et al. Magnetic field induced mixing of light hole excitonic states in (cd, mn) te/(cd, mg) te core/shell nanowires. *Nanotechnology*, 29(20):205205, 2018.

- [57] Francesca Cavallo and Max G Lagally. Semiconductors turn soft: inorganic nanomembranes. *Soft Matter*, 6(3):439–455, 2010.
- [58] A Bourret. Compliant substrates: a review on the concept, techniques and mechanisms. *Applied surface science*, 164(1-4):3–14, 2000.
- [59] Zhenyang Xia, Haomin Song, Munho Kim, Ming Zhou, Tzu-Hsuan Chang, Dong Liu, Xin Yin, Kanglin Xiong, Hongyi Mi, Xudong Wang, et al. Single-crystalline germanium nanomembrane photodetectors on foreign nanocavities. *Science advances*, 3(7):e1602783, 2017.
- [60] Tomohiro Amemiya, Toru Kanazawa, Takuo Hiratani, Daisuke Inoue, Zhichen Gu, Satoshi Yamasaki, Tatsuhiko Urakami, and Shigehisa Arai. Organic membrane photonic integrated circuits (ompics). *Optics Express*, 25(16):18537–18552, 2017.
- [61] Vuslat B Juska, Graeme Maxwell, Pedro Estrela, Martyn E Pemble, and Alan O’Riordan. Silicon microfabrication technologies for biology integrated advance devices and interfaces. *Biosensors and Bioelectronics*, 237:115503, 2023.
- [62] Hongliang Chang, Yanqing Jia, Tae-Yong Park, Xu Zhang, Qiaoqiang Gan, Zhenqiang Ma, Tien Khee Ng, and Boon S Ooi. Semiconductor membrane exfoliation: technology and application. *Advanced Electronic Materials*, 11(1):2300832, 2025.
- [63] Xinghan Guo, Mouzhe Xie, Anchita Addhya, Avery Linder, Uri Zvi, Stella Wang, Xiaofei Yu, Tanvi D Deshmukh, Yuzi Liu, Ian N Hammock, et al. Direct-bonded diamond membranes for heterogeneous quantum and electronic technologies. *Nature communications*, 15(1):8788, 2024.
- [64] Francesca Cavallo and Max G Lagally. Semiconductor nanomembranes: a platform for new properties via strain engineering. *Nanoscale research letters*, 7(1):628, 2012.
- [65] Minghuang Huang, Carl Boone, Michelle Roberts, Don E Savage, Max G Lagally, Nakul Shaji, Hua Qin, Robert Blick, John A Nairn, and Feng Liu. Nanomechanical architecture of strained bilayer thin films: from design principles to experimental fabrication. *Advanced Materials*, 17(23):2860–2864, 2005.
- [66] Leonarde N. Rodrigues, Diego Scolfaro, Lucas da Conceicao, Angelo Malachias, Odilon DD Couto Jr, Fernando Iikawa, and Christoph Deneke. Rolled-up quantum

- wells composed of nanolayered ingaas/gaas heterostructures as optical materials for quantum information technology. *ACS applied nano materials*, 4(3):3140–3147, 2021.
- [67] Li Zhang, Elisabeth Ruh, Detlev Grützmacher, Dong, Dominik J Bell, Bradley J Nelson, and Christian Schönenberger. Anomalous coiling of sige/si and sige/si/cr helical nanobelts. *Nano letters*, 6(7):1311–1317, 2006.
- [68] Angelo Malachias, Yongfeng Mei, Ratna K Annabattula, Christoph Deneke, Patrick R Onck, and Oliver G Schmidt. Wrinkled-up nanochannel networks: long-range ordering, scalability, and x-ray investigation. *ACS nano*, 2(8):1715–1721, 2008.
- [69] Ki Jun Yu, Zheng Yan, Mengdi Han, and John A Rogers. Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics. *NPJ Flexible Electronics*, 1(1):4, 2017.
- [70] Wenwu Pan, Zekai Zhang, Renjie Gu, Shuo Ma, Lorenzo Faraone, and Wen Lei. Van der waals epitaxy of hgcdte thin films for flexible infrared optoelectronics. *Advanced Materials Interfaces*, 10(4):2201932, 2023.
- [71] Guozhang Dai, Yangyang Liu, Yang Xiang, Ziyi Yang, Ying Wang, Yuguang Luo, Tengxiao Xionsong, Jidong Zhang, and Junliang Yang. van der waals epitaxial growth of centimeter-scale cdte thin films for high-performance photodetectors. *ACS Applied Electronic Materials*, 7(1):277–285, 2024.
- [72] Filip Guemann, Biwei Meng, Ales Chvala, Robert Kudela, Chao Yuan, Milan Tapajna, Martin Florovic, Fridrich Egyenes, Peter Elias, Fedor Hrubisak, et al. Improved thermal performance of ingaas/gaas nanomembrane hemts transferred onto various substrates by epitaxial lift-off. *ACS Applied Electronic Materials*, 6(8):5651–5660, 2024.
- [73] Ailton J Garcia Jr, Leonarde N Rodrigues, Saimon Filipe Covre da Silva, Sergio L Morelhão, Odilon DD Couto Jr, Fernando Iikawa, and Christoph Deneke. In-place bonded semiconductor membranes as compliant substrates for iii–v compound devices. *Nanoscale*, 11(8):3748–3756, 2019.

- [74] Jakub Jasiński, Akshay Balgarkashi, Valerio Piazza, Didem Dede, Alessandro Surrente, Michał Baranowski, Duncan K Maude, Mitali Banerjee, Riccardo Frisenda, Andres Castellanos-Gomez, et al. Strain induced lifting of the charged exciton degeneracy in monolayer mos2 on a gaas nanomembrane. *2D Materials*, 9(4):045006, 2022.
- [75] Jian Liu, Sorin Cristoloveanu, and Jing Wan. A review on the recent progress of silicon-on-insulator-based photodetectors. *physica status solidi (a)*, 218(14):2000751, 2021.
- [76] Takeshi Akatsu, Chrystel Deguet, Loic Sanchez, Frédéric Allibert, Denis Rouchon, Thomas Signamarcheix, Claire Richtarch, Alice Boussagol, Virginie Loup, Frédéric Mazen, et al. Germanium-on-insulator (geoi) substrates—a novel engineered substrate for future high performance devices. *Materials science in semiconductor processing*, 9(4-5):444–448, 2006.
- [77] Tatsuro Maeda, Wen-Hsin Chang, Toshifumi Irisawa, Hiroyuki Ishii, Hiroyuki Hattori, Vladimir Poborchii, Yuuichi Kurashima, Hideki Takagi, and Noriyuki Uchida. Advanced germanium layer transfer for ultra thin body on insulator structure. *Applied Physics Letters*, 109(26), 2016.
- [78] Ziyu Zhang, Yang Wang, Tianjun Cai, Binmin Wu, Bofan Hu, Xing Li, Enming Song, Gaoshan Huang, Ziao Tian, Zengfeng Di, et al. Recent progress on flexible silicon nanomembranes for advanced electronics and optoelectronics. *Advanced Functional Materials*, page 2502191, 2025.
- [79] Alexander V Kolobov and Junji Tominaga. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, volume 239. Springer, 2016.
- [80] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, 318:766–770, 2007.
- [81] O. Breunig and Y. Ando. Opportunities in topological insulator devices. *Nat. Rev. Phys.*, 4:184–193, 2021.
- [82] David Hsieh, Yuqi Xia, D Qian, L Wray, Fabian Meier, Jan Hugo Dil, Jurg Osterwalder, Luc Patthey, Alexei V Fedorov, Hsin Lin, et al. Observation of time-reversal-

- protected single-dirac-cone topological-insulator states in bi_2te_3 and sb_2te_3 . *Physical review letters*, 103(14):146401, 2009.
- [83] YL Chen, James G Analytis, J-H Chu, ZK Liu, S-K Mo, Xiao-Liang Qi, HJ Zhang, DH Lu, Xi Dai, Zhong Fang, et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, bi_2te_3 . *science*, 325(5937):178–181, 2009.
- [84] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856):597–602, 2001.
- [85] Jun Pei, Bowen Cai, Hua-Lu Zhuang, and Jing-Feng Li. Bi_2te_3 -based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges. *National Science Review*, 7(12):1856–1858, 2020.
- [86] Celso I. Fornari, Paulo H. O. Rappl, Sergio L. Morelhão, and Eduardo Abramof. Structural properties of Bi_2Te_3 topological insulator thin films grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF_2 substrates. *Journal of Applied Physics*, 119(16):165303, 2016.
- [87] Raj Kumar, Joseph E Brom, Joan M Redwing, and Frank Hunte. Magnetotransport phenomena in bi_2se_3 thin film topological insulators grown by hybrid physical chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 117(6), 2015.
- [88] X. Liu, J. Leiner, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, D. J. Smith, J. Fan, Y.-H. Zhang, H. Cao, Y. P. Chen, and B. J. Kirby. Structural properties of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 topological insulators grown by molecular beam epitaxy on GaAs (001) substrates. *Applied Physics Letters*, 99(17):171903, 2011.
- [89] Jihwey Park, Yeong-Ah Soh, G Aeppli, SR Bland, Xie-Gang Zhu, Xi Chen, Qi-Kun Xue, and Francois Grey. Crystal structure and epitaxy of bi_2te_3 films grown on si. *Applied Physics Letters*, 101(22), 2012.
- [90] Attila Fülöp, Yuxin Song, Sophie Charpentier, Peixiong Shi, Maria Ekström, Luca Galletti, Riccardo Arpaia, Thilo Bauch, Floriana Lombardi, and Shumin Wang. Phase transition of bismuth telluride thin films grown by mbe. *Applied Physics Express*, 7(4):045503, 2014.

- [91] SE Harrison, S Li, Y Huo, B Zhou, YL Chen, and JS Harris. Two-step growth of high quality bi_2te_3 thin films on $\text{al}_2\text{o}_3(0001)$ by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 102(17), 2013.
- [92] Gilberto Rodrigues-Junior, Lucas Atila Bernardes Marçal, Guilherme AS Ribeiro, Paulo Henrique de Oliveira Rappl, Eduardo Abramof, Paulo Vitor Sciammarella, Luciano de Moura Guimaraes, Carlos Alberto Pérez, and Ângelo Malachias. Direct observation of large strain through van der waals gaps on epitaxial $\text{bi}_2\text{te}_3/\text{graphite}$: Pseudomorphic relaxation and the role of bi_2 layers on the bi_2te_3 topological insulator series. *Physical Review Materials*, 4(2):023602, 2020.
- [93] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 243(866):299–358, 1951.
- [94] Y. Liu, M. Weinert, and L. Li. Spiral growth without dislocations: Molecular beam epitaxy of the topological insulator Bi_2Se_3 on epitaxial graphene/SiC (0001). *Physical Review Letters*, 108(11):115501, 2012.
- [95] K Wang, Yanwen Liu, Weiyi Wang, N Meyer, LH Bao, L He, MR Lang, ZG Chen, XY Che, K Post, et al. High-quality bi_2te_3 thin films grown on mica substrates for potential optoelectronic applications. *Applied Physics Letters*, 103(3), 2013.
- [96] J. Krumrain, G. Mussler, S. Borisova, T. Stoica, L. Plucinski, C. M. Schneider, and D. Grutzmacher. Mbe growth optimization of topological insulator bi_2te_3 films. *Journal of Crystal Growth*, 324(1):115–118, 2011.
- [97] Ido Levy, Thor Axtmann Garcia, Sharmin Shafique, and Maria C Tamargo. Reduced twinning and surface roughness of bi_2se_3 and bi_2te_3 layers grown by molecular beam epitaxy on sapphire substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 36(2), 2018.
- [98] Leonarde N Rodrigues, C. I. L. De Araujo, S. L. A. Mello, J. Laverock, Jakson M. Fonseca, W. Schwarzacher, Wesley F. Inoch, and Sukarno O. Ferreira. Growth of bi_2te_3 topological insulator ultra-thin layers via molecular beam epitaxy on gaas (100). *Journal of Applied Physics*, 134(8):085301, 2023.

- [99] Haoran Xue, Ding Jia, Yong Ge, Yi-jun Guan, Qiang Wang, Shou-qi Yuan, Hongxiang Sun, YD Chong, and Baile Zhang. Observation of dislocation-induced topological modes in a three-dimensional acoustic topological insulator. *Physical Review Letters*, 127(21):214301, 2021.
- [100] Tatsuro Sakaguchi and Yositake Takane. Electron transport along screw dislocations in a strong topological insulator. *Journal of the Physical Society of Japan*, 93(6):064704, 2024.
- [101] Ying Ran, Yi Zhang, and Ashvin Vishwanath. Helical metal inside a topological band insulator. *arXiv:0810.5121*, 2008.
- [102] Jeffrey C. Y. Teo and Charles L. Kane. Topological defects and gapless modes in insulators and superconductors. *Physical Review B*, 82(11):115120, 2010.
- [103] Ken-Ichiro Imura, Yositake Takane, and Akihiro Tanaka. Weak topological insulator with protected gapless helical states. *Physical Review B*, 84(3):035443, 2011.
- [104] B. A. Bernevig, C. Felser, and H. Beidenkopf. Progress and prospects in magnetic topological materials. *Nature*, 603:41–51, 2022.
- [105] Y. Tokura, K. Yasuda, and A. Tsukazaki. Magnetic topological insulators. *Nat. Rev. Phys.*, 1:126–143, 2019.
- [106] Y. Deng, Y. Yu, M. Z. Shi, Z. Guo, Z. Xu, J. Wang, X. H. Chen, and Y. Zhang. Quantum anomalous hall effect in intrinsic magnetic topological insulator mnbi_2te_4 . *Science*, 367:895–900, 2020.
- [107] D. Zhuo, Z.-J. Yan, Z.-T. Sun, L.-J. Zhou, Y.-F. Zhao, R. Zhang, R. Mei, H. Yi, K. Wang, M. H. W. Chan, C.-X. Liu, K. T. Law, and C.-Z. Chang. Axion insulator state in mnbi_2te_4 thin films. *Nat. Commun.*, 14:7596, 2023.
- [108] Emile D. L. Rienks, Sebastian Wimmer, Jaime Sánchez-Barriga, Ondřej Caha, Partha Sarathi Mandal, Jiří Ržička, Andreas Ney, Hubert Steiner, Valentine V. Volobuev, Heiko Groiss, et al. Large magnetic gap at the dirac point in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ heterostructures. *Nature*, 576(7787):423–428, 2019.
- [109] C.-Z. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei, L.-L. Wang, Z.-Q. Ji, Y. Feng, S. Ji, X. Chen, X. Jia, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang,

- K. He, Y. Wang, L. Lu, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue. Experimental observation of the quantum anomalous hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 340:167–170, 2013.
- [110] A. A. Burkov and L. Balents. Weyl semimetal in a topological insulator multilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 107(12):127205, 2011.
- [111] M. Mogi, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. Yasuda, Y. Kozuka, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura. A magnetic heterostructure of topological insulators as a candidate for an axion insulator. *Nat. Mater.*, 16(5):516–521, 2017.
- [112] R. Yu, W. Zhang, H.-J. Zhang, S.-C. Zhang, X. Dai, and Z. Fang. Quantized anomalous hall effect in magnetic topological insulators. *Science*, 329(5987):61–64, 2010.
- [113] Y. Bai, Y. Li, J. Luan, R. Liu, W. Song, Y. Chen, P.-F. Ji, Q. Zhang, F. Meng, B. Tong, L. Li, Y. Jiang, Z. Gao, L. Gu, J. Zhang, Y. Wang, Q.-K. Xue, K. He, Y. Feng, and X. Feng. Robust quantum anomalous hall effect in mnbi_2te_4 thin films. *Natl. Sci. Rev.*, 11:1–9, 2023.
- [114] Jiaheng Li, Yang Li, Shiqiao Du, Zun Wang, Bing-Lin Gu, Shou-Cheng Zhang, Ke He, Wenhui Duan, and Yong Xu. Intrinsic magnetic topological insulators in van der waals layered MnBi_2Te_4 -family materials. *Science advances*, 5(6):eaaw5685, 2019.
- [115] AA Burkov and Leon Balents. Weyl semimetal in a topological insulator multilayer. *Physical review letters*, 107(12):127205, 2011.
- [116] M Mogi, M Kawamura, R Yoshimi, A Tsukazaki, Y Kozuka, N Shirakawa, KS Takahashi, M Kawasaki, and Y Tokura. A magnetic heterostructure of topological insulators as a candidate for an axion insulator. *Nature materials*, 16(5):516–521, 2017.
- [117] Rui Yu, Wei Zhang, Hai-Jun Zhang, Shou-Cheng Zhang, Xi Dai, and Zhong Fang. Quantized anomalous hall effect in magnetic topological insulators. *science*, 329(5987):61–64, 2010.

- [118] Cui-Zu Chang, Jinsong Zhang, Xiao Feng, Jie Shen, Zuocheng Zhang, Minghua Guo, Kang Li, Yunbo Ou, Pang Wei, Li-Li Wang, et al. Experimental observation of the quantum anomalous hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 340(6129):167–170, 2013.
- [119] Dmitry Ovchinnikov, Xiong Huang, Zhong Lin, Zaiyao Fei, Jiaqi Cai, Tiancheng Song, Minhao He, Qianni Jiang, Chong Wang, Hao Li, et al. Intertwined topological and magnetic orders in atomically thin chern insulator MnBi_2Te_4 . *Nano letters*, 21(6):2544–2550, 2021.
- [120] Dongqin Zhang, Minji Shi, Tongshuai Zhu, Dingyu Xing, Haijun Zhang, and Jing Wang. Topological axion states in the magnetic insulator mnbi_2te_4 with the quantized magnetoelectric effect. *Physical review letters*, 122(20):206401, 2019.
- [121] Shuai Zhang, Rui Wang, Xuepeng Wang, Boyuan Wei, Bo Chen, Huaiqiang Wang, Gang Shi, Feng Wang, Bin Jia, Yiping Ouyang, et al. Experimental observation of the gate-controlled reversal of the anomalous hall effect in the intrinsic magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 device. *Nano Letters*, 20(1):709–714, 2019.
- [122] Philipp Kagerer, Celso Israel Fornari, S Buchberger, Sergio L Morelhão, RC Vidal, A Tcakaev, V Zabolotnyy, E Weschke, Vladimir Hinkov, Martin Kamp, et al. Molecular beam epitaxy of antiferromagnetic $(\text{mnbi}_2\text{te}_4)(\text{bi}_2\text{te}_3)$ thin films on $\text{baf}_2(111)$. *Journal of Applied Physics*, 128(13), 2020.
- [123] Lixuan Tai, Jie Li, Su Kong Chong, Huairuo Zhang, Peng Zhang, Peng Deng, Christopher Eckberg, Gang Qiu, Bingqian Dai, Haoran He, et al. Distinguishing two-component anomalous hall effect from topological hall effect in magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . In *APS March Meeting Abstracts*, volume 2022, pages S54–005, 2022.
- [124] Yi-Fan Zhao, Ling-Jie Zhou, Fei Wang, Guang Wang, Tiancheng Song, Dmitry Ovchinnikov, Hemian Yi, Ruobing Mei, Ke Wang, Moses HW Chan, et al. Even-odd layer-dependent anomalous hall effect in topological magnet MnBi_2Te_4 thin films. *Nano letters*, 21(18):7691–7698, 2021.
- [125] Mao-Hua Du, Jiaqiang Yan, Valentino R Cooper, and Markus Eisenbach. Tuning fermi levels in intrinsic antiferromagnetic topological insulators MnBi_2Te_4 and

- MnBi₄Te₇ by defect engineering and chemical doping. *Advanced Functional Materials*, 31(3):2006516, 2021.
- [126] Liang He, Xufeng Kou, and Kang L Wang. Review of 3d topological insulator thin-film growth by molecular beam epitaxy and potential applications, 2013.
- [127] Wei Yuan, Zi-Jie Yan, Hemian Yi, Zihao Wang, Stephen Paolini, Yi-Fan Zhao, Lingjie Zhou, Annie G Wang, Ke Wang, Thomas Prokscha, et al. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in topological magnet MnBi₂Te₄ films. *Nano letters*, 24(26):7962–7971, 2024.
- [128] T Fukasawa, S Kusaka, K Sumida, M Hashizume, S Ichinokura, Y Takeda, S Ideta, K Tanaka, R Shimizu, T Hitosugi, et al. Absence of ferromagnetism in MnBi₂Te₄/Bi₂Te₃ down to 6 k. *Physical Review B*, 103(20):205405, 2021.
- [129] Chi Xuan Trang, Qile Li, Yuefeng Yin, Jinwoong Hwang, Golrokh Akhgar, Iolanda Di Bernardo, Antonija Grubisic-Cabo, Anton Tadich, Michael S Fuhrer, Sung-Kwan Mo, et al. Crossover from 2d ferromagnetic insulator to wide band gap quantum anomalous hall insulator in ultrathin MnBi₂Te₄. *ACS nano*, 15(8):13444–13452, 2021.
- [130] Shiqi Yang and Yu Ye. Intrinsic and defect-related magnetism of MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n family from the bulk to two-dimensional limit. *2D Materials*, 12(1):012003, 2024.
- [131] Hyunsue Kim, Mengke Liu, Lisa Frammolino, Yanxing Li, Fan Zhang, Woojoo Lee, Chengye Dong, Yi-Fan Zhao, Guan-Yu Chen, Pin-Jui Hsu, et al. Nanoscale control of intrinsic magnetic topological insulator MnBi₂Te₄ using molecular beam epitaxy: Implications for defect control. *ACS Applied Nano Materials*, 7(17):21149–21159, 2024.
- [132] Romakanta Bhattarai and Trevor David Rhone. Exploring bonding configurations in MnBi₂Te₄-type materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(44):60856–60864, 2024.
- [133] N Liu, S Schreyeck, KM Fijalkowski, M Kamp, K Brunner, C Gould, and LW Molenkamp. Antiferromagnetic order in MnBi₂Te₄ films grown on Si (111) by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 591:126677, 2022.

- [134] Yunhe Bai, Yuanzhao Li, Jianli Luan, Ruixuan Liu, Wenyu Song, Yang Chen, Peng-Fei Ji, Qinghua Zhang, Fanqi Meng, Bingbing Tong, et al. Quantized anomalous hall resistivity achieved in molecular beam epitaxy-grown MnBi_2Te_4 thin films. *National Science Review*, 11(2):nwad189, 2024.
- [135] S-K Bac, K Koller, F Lux, J Wang, L Riney, K Borisiak, W Powers, M Zhukovskiy, T Orlova, M Dobrowolska, et al. Topological response of the anomalous hall effect in MnBi_2Te_4 due to magnetic canting. *npj quantum materials*, 7(1):46, 2022.
- [136] Jason Lapano, Lauren Nuckols, Alessandro R Mazza, Yun-Yi Pai, Jie Zhang, Ben Lawrie, Rob G Moore, Gyula Eres, Ho Nyung Lee, Mao-Hua Du, et al. Adsorption-controlled growth of $(\text{bi}_2\text{te}_3)_n$ by molecular beam epitaxy exhibiting stoichiometry-controlled magnetism. *Physical Review Materials*, 4(11):111201, 2020.
- [137] Gilberto Rodrigues da Silva Junior. Mapas do espaço recíproco de camadas epitaxiais de cdte. 2017.
- [138] Jerry Tersoff and Donald R Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2):805, 1985.
- [139] Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, et al. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55(6):726–735, 1982.
- [140] David J Griffiths and Darrell F Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge university press, 2018.
- [141] CJ Chen. Introduction to scanning tunneling microscopy oxford univ, 2008.
- [142] Samir Lounis. Theory of scanning tunneling microscopy. *arXiv preprint arXiv:1404.0961*, 2014.
- [143] Alex D Gottlieb and Lisa Wesoloski. Bardeen’s tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: a technical guideto the traditional interpretation. *Nanotechnology*, 17(8):R57, 2006.
- [144] Robert Resnick, David Halliday, and J WALKER. Fundamentos de física 3 eletromagnetismo. *Editora LTC, Rio de Janeiro*, 2009.

- [145] Charles Kittel and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [146] Wellington Viana da Silva. *Estudo das propriedades elétricas de amostras de Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3* . PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2019.
- [147] YU Peter and Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [148] Nestor Cifuentes Taborda. Crescimento e caracterização de nanofios auto-sustentados de ligas ternárias de ingaas. 2012.
- [149] JA Steele, Pascal Puech, and Roger A Lewis. Polarized raman backscattering selection rules for (hhl)-oriented diamond-and zincblende-type crystals. *Journal of Applied Physics*, 120(5), 2016.
- [150] TC Soares, Leonarde N Rodrigues, LG Moura, SO Ferreira, SLA Mello, PV Sciamarella, GT Massardi, and END Araujo. Effect of mn concentration on the polar optical phonons frequencies in cd1- xmnxte thin films. *Applied Physics Letters*, 123(7), 2023.
- [151] Jingjiang Yin, Qi Huang, and Junming Zhou. Mechanism of different orientation of cdte on gaas by molecular beam epitaxy. *Journal of applied physics*, 79(7):3714–3717, 1996.
- [152] Sukarno Olavo Ferreira, Fábio Fagundes Leal, Tatiana Estorani de Faria, José Eduardo de Oliveira, Paulo Motisuke, and Eduardo Abramof. Characterization of cdte thin films grown on glass by hot wall epitaxy. *Brazilian Journal of Physics*, 36:317–319, 2006.
- [153] JP Faurie, C Hsu, S Sivananthan, and X Chu. Cdte-gaas (100) interface: Mbe growth, rheed and xps characterization. *Surface Science*, 168(1-3):473–482, 1986.
- [154] Jun Kyu Park, Yue Zhang, Baoxing Xu, and Seok Kim. Pattern transfer of large-scale thin membranes with controllable self-delamination interface for integrated functional systems. *Nature communications*, 12(1):6882, 2021.
- [155] GK Padam and GL Malhotra. preparation and study of cdte thin films grown by the solution method. *Materials Research Bulletin*, 24(5):595–601, 1989.

- [156] JA Ratto, S Ristori, F Volino, M Pineri, M Thomas, M Escoubes, and RB Blumstein. Investigation of a liquid crystal dispersed in an ionic polymeric membrane. *Chemistry of materials*, 5(10):1570–1576, 1993.
- [157] AA Ojo and IM Dharmadasa. Analysis of electrodeposited cdte thin films grown using cadmium chloride precursor for applications in solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(19):14110–14120, 2017.
- [158] Laxman Gouda, Yelameli Ramesh Aniruddha, and Sheela K Ramasesha. Correlation between the solution chemistry to observed properties of cdte thin films prepared by cbd method. *Journal of Modern Physics*, 3(12):1870–1877, 2012.
- [159] Hubert Steiner, Valentine Volobuev, Ondřej Caha, Günther Bauer, Gunther Springholz, and Vaclav Holy. Structure and composition of bismuth telluride topological insulators grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Crystallography*, 47(6):1889–1900, 2014.
- [160] H. D. Li, Z. Y. Wang, X. Kan, Xinli Guo, H. T. He, Zichen Wang, J. N. Wang, Tai Lun Wong, Ning Wang, and Mao Hai Xie. The van der waals epitaxy of Bi_2Se_3 on the vicinal Si (111) surface: an approach for preparing high-quality thin films of a topological insulator. *New Journal of Physics*, 12(10):103038, 2010.
- [161] Anthony Richardella, Duming M. Zhang, Joon S. Lee, A. Koser, D. W. Rench, A. L. Yeats, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, and N. Samarth. Coherent heteroepitaxy of Bi_2Se_3 on GaAs (111) b. *Applied Physics Letters*, 97(26):262104, 2010.
- [162] Ondrej Caha, Adam Dubroka, J. Humlicek, V. Holy, Hubert Steiner, M. Ul-Hassan, Jaime Sanchez-Barriga, Oliver Rader, T. N. Stanislavchuk, Andrei A. Sirenko, et al. Growth, structure, and electronic properties of epitaxial bismuth telluride topological insulator films on $\text{BaF}_2(111)$ substrates. *Crystal Growth and Design*, 13(8):3365–3373, 2013.
- [163] Liang He, Faxian Xiu, Yong Wang, Alexei V. Fedorov, Guan Huang, Xufeng Kou, Murong Lang, Ward P. Beyermann, Jin Zou, and Kang L. Wang. Epitaxial growth of Bi_2Se_3 topological insulator thin films on Si (111). *Journal of Applied Physics*, 109(10):103702, 2011.

- [164] Kwang-Chon Kim, Joochi Lee, Byung Kyu Kim, Won Young Choi, Hye Jung Chang, Sung Ok Won, Beomjin Kwon, Seong Keun Kim, Dow-Bin Hyun, Hyun Jae Kim, et al. Free-electron creation at the 60° twin boundary in Bi_2Te_3 . *Nature Communications*, 7(1):12449, 2016.
- [165] Prosper Ngabonziza, Rene Heimbuch, N. de Jong, R. A. Klaassen, M. P. Stehno, M. Snelder, A. Solmaz, S. V. Ramankutty, E. Frantzeskakis, E. van Heumen, et al. In situ spectroscopy of intrinsic Bi_2Te_3 topological insulator thin films and impact of extrinsic defects. *Physical Review B*, 92(3):035405, 2015.
- [166] Lada V. Yashina, Jaime Sánchez-Barriga, Markus R. Scholz, Andrey A. Volykhov, Anna P. Sirotina, Vera S. Neudachina, Marina E. Tamm, Andrei Varykhalov, Dmitry Marchenko, Gunther Springholz, et al. Negligible surface reactivity of topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 towards oxygen and water. *ACS Nano*, 7(6):5181–5191, 2013.
- [167] Denis Music, Keke Chang, Paul Schmidt, Felix N. Braun, Martin Heller, Steffen Hermsen, Peter J. Pöllmann, Till Schulzendorff, and Cedric Wagner. On atomic mechanisms governing the oxidation of Bi_2Te_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(48):485705, 2017.
- [168] Y Liu, YY Li, Daniel Gilks, VK Lazarov, Michael Weinert, and Lian Li. Charging dirac states at antiphase domain boundaries in the topological insulator Bi_2Se_3 . *Physical Review Letters*, 110(18):186804, 2013.
- [169] Haim Beidenkopf, Pedram Roushan, Jungpil Seo, Lindsay Gorman, Ilya Drozdov, Yew San Hor, Robert Joseph Cava, and Ali Yazdani. Spatial fluctuations of helical dirac fermions on the surface of topological insulators. *Nature Physics*, 7(12):939–943, 2011.
- [170] Carolina Parra, Thiago Henrique Rodrigues da Cunha, Alex W Contryman, Desheng Kong, Francisco Montero-Silva, Pedro Henrique R Gonçalves, Diogo Duarte Dos Reis, Paula Giraldo-Gallo, Rodrigo Segura, Fernanda Olivares, et al. Phase separation of dirac electrons in topological insulators at the spatial limit. *Nano Letters*, 17(1):97–103, 2017.

- [171] Simon M Sze, Yiming Li, and Kwok K Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2021.
- [172] Hugo Aramberri, Jorge I Cerda, and M Carmen Muñoz. Tunable dirac electron and hole self-doping of topological insulators induced by stacking defects. *Nano Letters*, 15(6):3840–3844, 2015.
- [173] Y Liu, YY Li, S Rajput, D Gilks, Leonardo Lari, PL Galindo, M Weinert, VK Lazarov, and L Li. Tuning dirac states by strain in the topological insulator bi_2se_3 . *Nature Physics*, 10(4):294–299, 2014.
- [174] Wesley F. Inoch, Julia M. S. Oliveira, Sergio L. A. Mello, Gilberto Rodrigues-Junior, Sukarno O. Ferreira, Ângelo Malachias, Bráulio S. Archanjo, and Leonarde N. Rodrigues. Spiral growth of bi_2te_3 on $\text{gaas}(001)$ by molecular beam epitaxy: Structural and electronic properties. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2025.
- [175] CI Fornari, PHO Rappl, SL Morelhão, TRF Peixoto, H Bentmann, F Reinert, and E Abramof. Preservation of pristine bi_2te_3 thin film topological insulator surface after ex situ mechanical removal of te capping layer. *APL Materials*, 4(10), 2016.
- [176] Rongzhe Tang, Zhouling Wang, Wei Li, Lianghuan Feng, Jingquan Zhang, Lili Wu, Bing Li, Guanggen Zeng, and Wenwu Wang. Bi_2te_3 thin films prepared by co-evaporation for cdte thin film solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 121:92–98, 2014.
- [177] M Kh Rabadanov, IA Verin, Yu M Ivanov, and VI Simonov. Refinement of the atomic structure of cdte single crystals. *Crystallography Reports*, 46(4):636–641, 2001.
- [178] Wesley F. Inoch, Eduarda P. M. Campos, Misael C. I. Muniz, Ângelo Malachias, Sukarno O. Ferreira, Christoph Deneke, Bráulio S. Archanjo, Erika P. Pimenta, Luciano G. Moura, E. N. D. Araujo, et al. Lattice stability and elastic evolution of CdTe membranes fabrication using III–V heterostructures as a substrate. *Nanoscale*, 17(25):15279–15288, 2025.
- [179] Lee A Walsh and Christopher L Hinkle. van der waals epitaxy: 2d materials and topological insulators. *Applied Materials Today*, 9:504–515, 2017.

- [180] Wesley F. Inoch, Gilberto Rodrigues-Junior, Sergio L. A. Mello, S. de Castro, M. L. Peres, Sukarno O. Ferreira, Ângelo Malachias, Maybi F. Sampaio, Olavo Teixeira Neto, Bráulio S. Archanjo, et al. Epitaxial growth of antiferromagnetic $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ heterostructures on GaAs (001) using molecular beam epitaxy: Structure and electronic properties. *Nanoscale*, 17(16):10013–10019, 2025.
- [181] Younghun Jung, Gwangseok Yang, Seungju Chun, Donghwan Kim, and Jihyun Kim. Growth of CdTe thin films on graphene by close-spaced sublimation method. *Applied Physics Letters*, 103(23), 2013.
- [182] M Abellán, R Schrebler, and H Gómez. Electrodeposition of Bi_2Te_3 thin films onto FTO substrates from DMSO solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(9):7409–7422, 2015.
- [183] E Saucedo, CM Ruiz, V Bermúdez, E Dieguez, E Gombia, A Zappettini, Andrea Baraldi, and NV Sochinskii. Photoluminescence and photoconductivity in CdTe crystals doped with Bi. *Journal of applied physics*, 100(10), 2006.
- [184] Jiazhen Wu, Fucai Liu, Masato Sasase, Koichiro Ienaga, Yukiko Obata, Ryu Yukawa, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Satoshi Okuma, Takeshi Inoshita, et al. Natural van der Waals heterostructural single crystals with both magnetic and topological properties. *Science advances*, 5(11):eaax9989, 2019.
- [185] Dong Sun Lee, Tae-Hoon Kim, Cheol-Hee Park, Chan-Yeup Chung, Young Soo Lim, Won-Seon Seo, and Hyung-Ho Park. Crystal structure, properties and nanostructuring of a new layered chalcogenide semiconductor, Bi_2MnTe_4 . *CrystEngComm*, 15(27):5532–5538, 2013.
- [186] Mark E Schlesinger. The Mn-Te (manganese-tellurium) system. *Journal of phase equilibria*, 19(6):591–596, 1998.
- [187] Shu-Hsuan Su, Jen-Te Chang, Pei-Yu Chuang, Ming-Chieh Tsai, Yu-Wei Peng, Min Kai Lee, Cheng-Maw Cheng, and Jung-Chung Andrew Huang. Epitaxial growth and structural characterizations of MnBi_2Te_4 thin films in nanoscale. *Nanomaterials*, 11(12):3322, 2021.
- [188] Kejing Zhu, Yunhe Bai, Xiyu Hong, Zuhan Geng, Yuying Jiang, Ruixuan Liu, Yuanzhao Li, Ming Shi, Lili Wang, Wei Li, et al. Investigating and manipulating the

- molecular beam epitaxy growth kinetics of intrinsic magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 with in situ angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(47):475002, 2020.
- [189] Yoshinori Tokura, Kenji Yasuda, and Atsushi Tsukazaki. Magnetic topological insulators. *Nature Reviews Physics*, 1(2):126–143, 2019.
- [190] Fuchen Hou, Qiushi Yao, Chun-Sheng Zhou, Xiao-Ming Ma, Mengjiao Han, Yu-Jie Hao, Xuefeng Wu, Yu Zhang, Hongyi Sun, Chang Liu, et al. Te-vacancy-induced surface collapse and reconstruction in antiferromagnetic topological insulator mnbi_2te_4 . *ACS nano*, 14(9):11262–11272, 2020.
- [191] You Lai, Liqin Ke, Jiaqiang Yan, Ross D McDonald, and Robert J McQueeney. Defect-driven ferrimagnetism and hidden magnetization in mnbi_2te_4 . *Physical Review B*, 103(18):184429, 2021.
- [192] Manuela Garnica, Mikhail M Otrokov, P Casado Aguilar, Ilya I Klimovskikh, Dmitry Estyunin, Ziya S Aliev, Imamaddin R Amiraslanov, Nadir A Abdullayev, Vladimir N Zverev, Mahammad B Babanly, et al. Native point defects and their implications for the dirac point gap at mnbi_2te_4 (0001). *npj Quantum Materials*, 7(1):7, 2022.
- [193] Golrokh Akhgar, Qile Li, Iolanda Di Bernardo, Chi Xuan Trang, Chang Liu, Ali Zavabeti, Julie Karel, Anton Tadich, Michael S Fuhrer, and Mark T Edmonds. Formation of a stable surface oxide in mnbi_2te_4 thin films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(4):6102–6108, 2022.
- [194] Vanda M Pereira, Chi-Nan Wu, Katharina Höfer, Arnold Choa, Cariad-A Knight, Jesse Swanson, Christoph Becker, Alexander C Komarek, A Diana Rata, Sahana Rößler, et al. Challenges of topological insulator research: Bi_2te_3 thin films and magnetic heterostructures. *physica status solidi (b)*, 258(1):2000346, 2021.
- [195] Bent Weber, Michael S Fuhrer, Xian-Lei Sheng, Shengyuan A Yang, Ronny Thomale, Saquib Shamim, Laurens W Molenkamp, David Cobden, Dmytro Pesin, Harold JW Zandvliet, et al. 2024 roadmap on 2d topological insulators. *Journal of Physics: Materials*, 7(2):022501, 2024.

- [196] Alessandro R Mazza, Jason Lapano, Harry M MeyerIII, Christopher T Nelson, Tyler Smith, Yun-Yi Pai, Kyle Noordhoek, Benjamin J Lawrie, Timothy R Charlton, Robert G Moore, et al. Surface-driven evolution of the anomalous hall effect in magnetic topological insulator mnbi_2te_4 thin films. *Advanced Functional Materials*, 32(28):2202234, 2022.
- [197] C Polop, I Mora-Sero, C Munuera, J Garcia de Andres, V Munoz-Sanjose, and C Ocal. Twin coarsening in $\text{cdte}(111)$ films grown on $\text{gaas}(100)$. *Acta materialia*, 54(16):4285–4291, 2006.
- [198] J-Q Yan, Qiang Zhang, Thomas Heitmann, Zengle Huang, K Y Chen, J-G Cheng, Weida Wu, David Vaknin, Brian C Sales, and Robert John McQueeney. Crystal growth and magnetic structure of mnbi_2te_4 . *Physical Review Materials*, 3(6):064202, 2019.
- [199] Hao Li, Shengsheng Liu, Chang Liu, Jinsong Zhang, Yong Xu, Rong Yu, Yang Wu, Yuegang Zhang, and Shoushan Fan. Antiferromagnetic topological insulator mnbi_2te_4 : synthesis and magnetic properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(2):556–563, 2020.
- [200] Joon Sue Lee, Anthony Richardella, David W Rench, Robert D Fraleigh, Thomas C Flanagan, Julie A Borchers, Jing Tao, and Nitin Samarth. Ferromagnetism and spin-dependent transport in n-type mn -doped bismuth telluride thin films. *Physical Review B*, 89(17):174425, 2014.
- [201] Matthew D Watson, Liam J Collins-McIntyre, Leigh R Shelford, Amalia I Coldea, Dharmalingam Prabhakaran, Susannah C Speller, Tayebah Mousavi, Christopher RM Grovenor, Zaher Salman, Sean R Giblin, et al. Study of the structural, electric and magnetic properties of mn -doped bi_2te_3 single crystals. *New Journal of Physics*, 15(10):103016, 2013.
- [202] Xiaolong Xu, Shiqi Yang, Huan Wang, Roger Guzman, Yuchen Gao, Yaozheng Zhu, Yuxuan Peng, Zhihao Zang, Ming Xi, Shangjie Tian, et al. Ferromagnetic-antiferromagnetic coexisting ground state and exchange bias effects in mnbi_4te_7 and $\text{mnbi}_6\text{te}_{10}$. *Nature Communications*, 13(1):7646, 2022.

- [203] Joshua Bibby, Emily Heppell, Jack Bollard, Ethan L Arnold, Javier Herrero-Martín, Gerrit van der Laan, and Thorsten Hesjedal. Sputter-grown mnbi_2te_4 thin films: Magnetic ground states and phase control. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 19(10):2500329, 2025.
- [204] Peng-Fei Zhu, Xing-Guo Ye, Jing-Zhi Fang, Peng-Zhan Xiang, Rong-Rong Li, Dai-Yao Xu, Zhongming Wei, Jia-Wei Mei, Song Liu, Da-Peng Yu, et al. From negative to positive magnetoresistance in the intrinsic magnetic topological insulator mnbi_2te_4 . *Physical Review B*, 101(7):075425, 2020.
- [205] Ning Cao, Xue Chen, Xinrun Mi, Saisai Qiao, Liyu Zhang, Kunling Peng, Mingquan He, Aifeng Wang, Yisheng Chai, and Xiaoyuan Zhou. Angle dependent field-driven reorientation transitions in uniaxial antiferromagnet mnbi_2te_4 single crystal. *Applied Physics Letters*, 120(16), 2022.
- [206] Jianhua Cui, Mengzhu Shi, Honghui Wang, Fanghang Yu, Tao Wu, Xigang Luo, Jianjun Ying, and Xianhui Chen. Transport properties of thin flakes of the antiferromagnetic topological insulator mnbi_2te_4 . *Physical Review B*, 99(15):155125, 2019.
- [207] Jun Ge, Yanzhao Liu, Pinyuan Wang, Zhiming Xu, Jiaheng Li, Hao Li, Zihan Yan, Yang Wu, Yong Xu, and Jian Wang. Magnetization-tuned topological quantum phase transition in mnbi_2te_4 devices. *Physical Review B*, 105(20):L201404, 2022.
- [208] Jun Ge, Yanzhao Liu, Jiaheng Li, Hao Li, Tianchuang Luo, Yang Wu, Yong Xu, and Jian Wang. High- Chern-number and high-temperature quantum hall effect without Landau levels. *National science review*, 7(8):1280–1287, 2020.
- [209] Xiao Lei, Liang Zhou, Zhanyang Hao, Hongtao Liu, Shuo Yang, Haipeng Sun, Xiaozhou Ma, Chen Ma, Le Wang, Hai-Zhou Lu, et al. Magnetically tunable Shubnikov-de Haas oscillations in mnbi_2te_4 . *Physical Review B*, 105(15):155402, 2022.
- [210] Zhihao Zhong, Enkui Yi, Nannan Tang, Yue Zhao, Donghui Guo, Bing Shen, Dingyong Zhong, and Huichao Wang. Topological driven linear magnetoresistance in Sb-doped mnbi_2te_4 . *Journal of Physics D: Applied Physics*, 56(29):294002, 2023.
- [211] Alexander Zeugner, Frederik Nietschke, Anja UB Wolter, Sebastian Gaß, Raphael C Vidal, Thiago RF Peixoto, Darius Pohl, Christine Damm, Axel Lubk, Richard

- Hentrich, et al. Chemical aspects of the candidate antiferromagnetic topological insulator mnbi_2te_4 . *Chemistry of Materials*, 31(8):2795–2806, 2019.
- [212] Yaoxin Li, Yongchao Wang, Zichen Lian, Hao Li, Zhiting Gao, Liangcai Xu, Huan Wang, Rui'e Lu, Longfei Li, Yang Feng, et al. Fabrication-induced even-odd discrepancy of magnetotransport in few-layer mnbi_2te_4 . *Nature Communications*, 15(1):3399, 2024.
- [213] Jie Pan, Wyatt K Metzger, and Stephan Lany. Spin-orbit coupling effects on predicting defect properties with hybrid functionals: A case study in cdte . *Physical Review B*, 98(5):054108, 2018.

APÊNDICE A – Publicações

Leonarde N. Rodrigues, C. I. L. de Araujo, S. L. A. Mello, Jakson M. Fonseca, W. Schwarzer, Wesley F. Inoch, and Sukarno O. Ferreira. Growth of Bi_2Te_3 topological insulator ultra-thin layers via molecular beam epitaxy on $\text{GaAs}(100)$. **Journal of Applied Physics**, v. 134, n. 8, 2023.

Leonarde N. Rodrigues, Wesley F. Inoch, Marcos L. F. Gomes, Odilon D. D. Couto Jr., Bráulio S. Archanjo and Sukarno O. Ferreira. Localized-states quantum confinement induced by roughness in $\text{CdMnTe}/\text{CdTe}$ heterostructures grown on $\text{Si}(111)$ substrates. **Journal of Semiconductors**, v. 45, n. 9, p. 092301, 2024.

Wesley F. Inoch, Eduarda P. M. Campos, Misael C. I. Muniz, Ângelo Malachias, Gilberto Rodrigues, Junior, Sukarno O. Ferreira, Christoph Deneke, Bráulio S. Archanjo, Erika P. Pimenta, Luciano G. Moura, E. N. D. Araujo and Leonarde N. Rodrigues. Lattice stability and elastic evolution of CdTe membranes fabrication using III–V heterostructures as a substrate. **Nanoscale**, v. 17, n. 25, p. 15279-15288, 2025.

Wesley F. Inoch, Rafael G. M. Fernandes, Gilberto Rodrigues-Junior, Sukarno O. Ferreira, Rogerio Magalhaes-Paniago, and Leonarde N. Rodrigues. Silicon-On-Insulator Substrate as a Platform for Growth and Transfer of Large-Area $\text{CdTe}(111)/\text{Si}(111)$ Heterostructure Membranes. **Crystal Growth & Design**, v. 25, n. 16, p. 6710-6718, 2025.

Wesley F. Inoch, Gilberto Rodrigues-Junior, S. L. A. Mello, S. de Castro, M. L. Peres, Sukarno O. Ferreira, Ângelo Malachias, Maybi F. Sampaio, Olavo Teixeira Neto, Bráulio S. Archanjo and Leonarde N. Rodrigues. Epitaxial growth of antiferromagnetic $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ heterostructures on $\text{GaAs}(001)$ using molecular beam epitaxy: structure and electronic properties. **Nanoscale**, v. 17, n. 16, p. 10013-10019, 2025.

Wesley F. Inoch, Julia M. S. Oliveira, Sergio L. A. Mello, Gilberto Rodrigues-Junior, Sukarno O. Ferreira, Ângelo Malachias, Bráulio S. Archanjo, Leonarde N. Rodrigues.

Growth of Bi_2Te_3 on GaAs(001) by Molecular Beam Epitaxy: Structural and Electronic Properties. *ACS Applied Electronic Materials* , v. 7, n. 14, p. 6356, 2025.

Wesley F. Inoch, Sergio L. A. Mello, Gilberto Rodrigues-Junior, Sukarno O. Ferreira, Marcelo M. SantAnna, Benjamin R. Salles, Mateus T. Souza, Sérgio L. Morelhão, Maybi F. Sampaio, Bráulio S. Archanjo, and Leonarde N. Rodrigues. Magnetic and structural response tuned by coexisting Mn concentration-dependent phases in MnBi_2Te_4 thin film growth on GaAs(001) by molecular beam epitaxy. *Advanced Functional Materials* , p. e17160, 2025. (versão on-line).

Wesley F. Inoch, Deriky L. de Queiroz, S. de Castro, M. L. Peres, Maybi F. Sampaio, Bráulio S. Archanjo, Sukarno O. Ferreira, and Leonarde N. Rodrigues. Magnetotransport properties of $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CdTe}$ epitaxial films. *Journal of Alloys and Compounds* , v. 1048, n. 185247, p. 1, 2025.

Deriky L. de Queiroz, Luis M. B. Vargas, Wesley F. Inoch, S. de Castro, Leonarde N. Rodrigues, Bráulio S. Archanjo, M. L. Peres. Weak antilocalization effect on $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CdTe}$ heterostructures grown on glass substrate by molecular beam epitaxy. Aceito no *Journal of Applied Physics*, 2026. Em processo de produção pelo setor editorial.

Wesley F. Inocha, Rafael G. M. Fernandes, Gilberto Rodrigues-Junior, Sukarno O. Ferreira, Maybi F. Sampaio, Bráulio S. Archanjo, Leonarde N. Rodrigues. Van der Waals epitaxy of Bi_2Te_3 as a buffer layer: A Pathway to high-quality CdTe growth on glass. **Submetido.**

APÊNDICE B – Outras contribuições

As amostras desenvolvidas nessa tese possuem contribuições em trabalhos que envolvem outros estudantes de doutorado da UFV e da UFMG. Além disso, uma solicitação de patente para o processo de crescimento de vidro/ Bi_2Te_3 / CdTe está em andamento. Patente: Título: Produção de filmes epitaxiais semicondutores do grupo II-VI usando materiais lamelares como camada buffer Invenção: Novo processo. A invenção utiliza filmes intermediários de Bi_2Te_3 como substrato virtual para deposição de filmes epitaxiais de semicondutores II-VI (CdTe e CdMnTe) de alta qualidade cristalina sobre substrato amorfo (vidros). Inventores/pesquisadores: Leonarde do Nascimento Rodrigues (docente da UFV), Sukarno Olavo Ferreira (docente aposentado da UFV), Wesley Fiorio Inoch (autor desta tese de doutorado pela UFV) e Hudson Alfredo Cardoso Silva (ex-aluno de graduação em Física da UFV).

Doutoranda: Eduarda Policarpo (UFMG) Orientador: Ângelo Malachias de Souza (UFMG) Evidence of surface chemical segregation and quantum confinement in self-assembled nanostructures on MnBi_2Te_4 : a model system for integrating a magnetic topological insulator and IV-VI semiconductors. Em preparação para ser submetido em 2026.

Doutorando: Guilherme Fontenelle (UFMG) Orientador: Rogério Magalhães Paniago (UFMG) Growth-Front structure in early stages of Bi_2Te_3 deposition: Evidence of BiTe surface fraction. Em preparação para ser submetido em 2026.

Doutorando: Gabriel Rebonato Gallo (UFV) Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes (UFV) Impact of MnTe Cluster Formation on the Structural, Electronic, and Magnetic Properties of MnBi_2Te_4 . Em preparação para ser submetido em 2026.